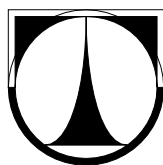


TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Liberec 2012

Luděk Nejedly

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

Studijní program: B3942 – Nanotechnologie

Studijní obor: 3942R002 – Nanomateriály

Kompozitní filtrační a katalytické nanomateriály

Composite filtration and catalytic nanomaterials

Bakalářská práce

Autor:	Luděk Nejedlo
Vedoucí práce:	Ing. Michal Komárek, Ph.D
Konzultant:	Ing. Jakub Hrůza, Ph.D

V Liberci 18. 5. 2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Luděk Nejedlo**
Osobní číslo: **M09000102**
Studijní program: **B3942 Nanotechnologie**
Studijní obor: **Nanomateriály**
Název tématu: **Kompozitní filtrační a katalytické nanomateriály**
Zadávací katedra: **Ústav nových technologií a aplikované informatiky**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Z doporučené literatury a vlastní rešerší prostudujte problematiku přípravy kompozitních nanomateriálů a problematiku aplikace nanomateriálů ve filtraci a katalýze.
2. Experimentálně testujte metody inkorporace nanočástic do nanovlákněné vrstvy a metody tvorby kompozitního materiálu. Studujte vliv procesních parametrů.
3. U připravených vzorků nanomateriálů vyhodnoťte pomocí SEM rovnoměrnost nánosu nanočástic a vznik defektů.
4. Na základě experimentálních výsledků navrhněte možnosti optimalizace metodiky inkorporace nanočástic.
5. Vyhodnoťte katalytickou aktivitu připravených kompozitních materiálů pomocí plynové chromatografie.
6. Výsledky shrňte a diskutujte.

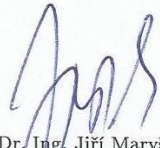
Rozsah grafických prací: dle potřeby
Rozsah pracovní zprávy: cca 50 stran
Forma zpracování bakalářské práce: tištěná/elektronická
Seznam odborné literatury:

- [1] Hošek J., Úvod do nanotechnologie, Česká technika-nakladatelství ČVUT, 170 s., 2010, ISBN 978-80-01-04555-8.
- [2] Gupta R. K., Kennel E. and Kim K. J., Polymer nanocomposites handbook. CRC Press, 549 s., 2010, ISBN 978-0-8493-9777-6.
- [3] Grassian V. H., Environmental catalysis. CRC Press, 701 s., 2010, ISBN 1-57444-462-9.
- [4] Andradý A. L., Science and technology of polymer nanofibers. John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 403 s., 2008, ISBN 978-0-471-79059-4.
- [5] Brown P. J. and Stevens K., Nanofibers and nanotechnology in textiles. Woodhead Publishing Limited, 528 s., 2007, ISBN 978-1-4200-4449-2.
- [6] Lukáš D., Sarkar A., Martinová L., Vodsedálková K., Lubasová D., Chaloupek J., Pokorný P., Mikeš P., Chvojka J. and Komárek M., Physical principles of electrospinning (Electrospinning as a nano-scale technology of the twenty first century), Textile Progress, Vol. 41, 2009, pp. 59-140. ISSN 0040-5167.
- [7] Exnar P., Metoda sol-gel, Technická univerzita v Liberci, 61 s., 2006, ISBN 80-7372-063-9.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Michal Komárek, Ph.D.**
Ústav nových technologií a aplikované informatiky
Konzultant bakalářské práce: **Ing. Jakub Hruza, Ph.D.**
Katedra netkaných textilií
Datum zadání bakalářské práce: **14. října 2011**
Termín odevzdání bakalářské práce: **18. května 2012**


prof. Ing. Václav Kopecký, CSc.
děkan




prof. Dr. Ing. Jiří Maryška, CSc.
vedoucí ústavu

V Liberci dne 14. října 2011

Prohlášení

Byl(a) jsem seznámen(a) s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval(a) samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce.

V Liberci, 18.05. 2012

Luděk Nejedly

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Michalu Komárkovi, PhD. za cenné rady, připomínky a trpělivé vedení práce. Zároveň děkuji doc. Ing. Petru Exnarovi, CSc. za umožnění využívání laboratoře a pomoc při přípravě solu.

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá problematikou kompozitních filtračních a katalytických nanomateriálů určených ke snížení obsahu pro životní prostředí nebezpečných organických látek v emisích z průmyslových zdrojů. Práce je rozdělena na teoretickou část, která čtenáře seznamuje s problematikou výzkumu katalyticky aktivních nanokompozitních filtračních materiálů. Je zde rozebrána problematika nanomateriálů, nanovláken a další technologie využívané pro přípravu kompozitních filtrů. Dále jsou popsány základní principy funkce filtračních materiálů se zaměřením na filtraci plynů s obsahem polutantů, zejména dioxinů a furanů, a jejich rozklad na vodu, oxid uhličitý a kyselinu chlorovodíkovou pomocí katalytické oxidace. V experimentální části práce byly s využitím technologií popsaných v teoretické části připraveny vzorky kompozitních filtračních materiálů. Katalyticky aktivní složkou materiálů je směs katalytických oxidů V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 imobilizovaná na substrátu z polyimidových nanovláken. Pro imobilizaci částic na nanovláknennou vrstvu byla využita metoda sol-gel. Vrstvy katalyzátorů na nanovláknenném substrátu podstoupily analýzu metodou skenovací elektronové mikroskopie a energiově disperzní rentgenové spektroskopie. Po imobilizaci katalyzátorů byla nanovláknenná vrstva metodou vpichování inkorporována mezi netkané teflonové textilie. Na takto připravených materiálech byla měřena prodyšnost. Velice podstatnou provedenou analýzou bylo testování katalytické aktivity pomocí plynové chromatografie s použitím chlorbenzenu jako modelového polutantu. Byly testovány směsi katalytických oxidů v různých poměrech pro nalezení optimálního poměru s nejlepšími katalytickými vlastnostmi. Poznatky získané během přípravy vzorků a návrhy na zdokonalení procesu jejich přípravy jsou spolu s výsledky všech měření shrnuty v diskuzi výsledků na konci práce.

Klíčová slova:

V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 ; katalytická oxidace; filtrace; kompozitní filtry; dioxiny a furany

Abstract

This bachelor thesis deals with the topic of composite filtration and catalytic nanomaterials designed to lower the amount of organic harmful air pollutants in emissions from industrial sources. The work is divided into two sections. The first section, which is theoretical, introduces the topic of catalytically active nanocomposite filtration materials. It contains chapters about nanomaterials, nanofibers and other technologies used for the preparation of composite filters. After these chapters it describes basic principles of filtration with focus on gas filtration. The gas can contain various pollutants, especially dioxins and furans which are catalytically oxidized to water, carbon dioxide and hydrochloric acid. The second major part of this work is experimental. Samples of composite filtration materials were prepared using the technologies described in the theoretical part. A mixture of catalytic oxides V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 immobilized on a substrate of polyimide nanofibers served as the catalytically active layer. The sol-gel method was used to immobilize the mixture of the catalytic particles on the nanofibrous layer. The morphology of the layer was analyzed under a scanning electron microscope. The composition was analyzed by energy-dispersive X-ray spectroscopy. The layer was then needle punched into a Teflon non-woven textile. Air permeability was measured on these complete samples. The most important part of the analysis was a measurement of catalytic activity by gas chromatography, where chlorbenzene was used as a model pollutant. Different mixtures of catalytic oxides were tested in order to find an optimal ratio with the best catalytic efficiency. All the results and knowledge obtained during the process of sample preparation and suggestions to improve the process were concluded in the discussion at the end of the thesis.

Keywords:

V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 ; catalytic oxidation; filtration; composite filters; dioxins and furans

Obsah

PROHLÁŠENÍ.....	5
PODĚKOVÁNÍ.....	6
ABSTRAKT	7
ABSTRACT.....	8
SEZNAM SYMBOLŮ, ZKRATEK A TERMÍNŮ	10
ÚVOD	11
1. TEORETICKÁ ČÁST	12
1.1. NANOMATERIÁLY	13
1.2. NANOVLÁKNA	15
1.2.1. Metoda přípravy nanovláken elektrostatickým zvlákňováním.....	16
1.2.2. Technologie Nanospider™.....	17
1.2.3. Příprava polyimidových nanovláken	18
1.3. KOMPOZITNÍ MATERIÁLY	19
1.3.1. Kompozitní filtry.....	20
1.4. METODA SOL-GEL.....	22
1.4.1. Princip metody	22
1.5. FILTRACE.....	23
1.5.1. Filtrace plynů.....	26
1.5.2. Fyziologické dopady dýchání kontaminovaného vzduchu	27
1.5.3. Základní materiálové charakteristiky filtračních materiálů.....	27
1.6. POLUTANTY ZNEČIŠŤUJÍCÍ OVZDUŠÍ A JEJICH KATALYTICKÝ ROZKLAD	29
1.6.1. Dioxiny a Furany (PCDD/PCDF).....	30
1.7. KATALÝZA A KATALYZÁTORY.....	34
1.7.1. Katalytická oxidace.....	35
1.7.2. Katalyzátory na principu V_2O_5/WO_3-TiO_2	38
1.8. METODY CHARAKTERIZACE MATERIÁLŮ	40
1.8.1. Elektronová mikroskopie.....	40
1.8.2. Chromatografie	41
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	43
2.1. POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A PŘÍSTROJOVÁ TECHNIKA	44
2.2. PŘÍPRAVA NANOVLÁKEN	45
2.3. IMIDIZACE.....	46
2.4. MLETÍ ČÁSTIC KATALYTICKÝCH OXIDŮ	48
2.5. IMOBILIZACE ČÁSTIC NA NANOVLÁKENNOU VRSTVU	50
2.6. KOMPLETACE SENDVIČOVÉHO MATERIÁLU METODOU VPICHOVÁNÍ	53
2.7. PŘIPRAVENÉ VZORKY	55
2.8. CHARAKTERIZACE PŘIPRAVENÝCH MATERIÁLŮ.....	57
2.8.1. Charakterizace morfologie vzorků metodou SEM.....	57
2.8.2. Charakterizace prvkového složení metodou EDX analýzy	61
2.8.3. Měření prodyšnosti připravených vzorků	65
2.8.4. Stanovení katalytické aktivity metodou plynové chromatografie.....	66
2.8.5. Porovnání prvkového složení a katalytické aktivity.....	68
2.9. DISKUSE VÝSLEDKŮ.....	69
ZÁVĚR	73
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	74
PŘÍLOHY	78

Seznam symbolů, zkratk a termínů

Chemické sloučeniny, polymery

CL ₄ DD	Tetrachloro-dibenzodioxin
Cl ₈ DD	Oktachloro-dibenzodioxin
DDT	Dichlordifenyltrichlormethylmethan, insekticid
IPA	Isopropylalkohol
IPTI	Isopropyltitanát
No _x	Obečné označení oxidů dusíku
PAA	Kyselina Polyamová
PCDD	Polychlorované dibenzo-dioxiny
PCDF	Polychlorované dibenzo-furany
PI	Polyimid
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
TCDD	2,3,7,7-Tetrachloro-dibenzodioxin
TCDF	2,3,7,8-tetrachloro-dibenzofuran

Zkratky

EDX	Energiově disperzní rentgenová spektroskopie
GC	Plynová chromatografie (Gas Chromatography)
GSC	Chromatografie plyn-pevná látka (Gas-Solid Chromatography)
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie

Veličiny uvedené ve vzorcích

$[A]_M$	Koncentrace rozpuštěné látky A v mobilní fázi	[mol/dm ³]
$[A]_S$	Koncentrace rozpuštěné látky A ve stacionární fázi	[mol/dm ³]
E	Efektivita	[%]
E_c	Střední efektivita	[%]
H	Hustota vpichu	[1/m ²]
J	Jímavost	[g]
p	Tlak	[Pa]
Δp	Tlakový spád	[Pa]
W	Prodyšnost	[1/m ² · s]

Ostatní

E_a	Aktivační energie	[kJ/mol]
ΔG	Rozdíl Gibbsovy energie	[J]
K_{ow}	Distribuční konstanta n-oktanol/voda	[-]
M	Molární hmotnost	[g/mol]
T_T	Teplota tání	[°C]
T_v	Teplota varu	[°C]
™	Neregistrovaná obchodní značka	
®	Registrovaná ochranná známka	

Úvod

Spalování biomasy obsahující nezanedbatelné množství chloru, například komunálního odpadu, je provázeno tvorbou a následnou emisí pro životní prostředí nebezpečných látek - dibenzo-dioxinů, furanů a dalších chlorovaných organických látek. Jejich katalytický rozklad na oxid uhličitý, vodu a kyselinu chlorovodíkovou je efektivní metodou ke snížení koncentrace těchto polutantů ve spalinách.

Cílem této práce je příprava a hodnocení kompozitních katalyticky aktivních filtračních materiálů. Na filtračně katalytické materiály tohoto typu lze pohlížet jako na nano-strukturované kompozitní systémy, jejichž složky plní odlišné komplementární funkce. Katalyzátory použité v této práci byly ve formě nanočástic nanášeny na nanovláknenné vrstvy a následně inkorporovány do netkané teflonové textilie. Právě díky nanorozměrům použitých komponent je předpokládán potenciál pro zvýšení účinnosti katalytického rozkladu nebezpečných organických látek v horkých spalinách.

Mezi obdobné komerčně dostupné produkty patří REMEDIA™ společnosti GORE® používaná v Liberecké spalovně komunálního odpadu Termizo. Práce navazuje na předchozí výzkum prováděný na TUL v rámci projektu FR-TI1/457.

1. Teoretická část

V teoretické části práce bude čtenář seznámen s problematikou výzkumu katalyticky aktivních nanokompozitních filtračních materiálů. Nejprve budou definovány obecně používané pojmy a dále popsány jednotlivé metody využívané při procesu přípravy a charakterizace těchto materiálů.

První kapitola je věnována nanomateriálům, jejich použití v kompozitních materiálech a s tím související problematice jejich rovnoměrného rozložení v kompozitu. Další kapitola se zabývá nanovláknny a metodami jejich přípravy s důrazem na elektrostatické zvlákňování a technologii Nanospider™. Kapitola Kompozitní materiály obsahuje obecné informace o kompozitech, nanokompozitních systémech a kompozitních filrech. Následuje vyložení principu metody sol-gel, která byla použita v experimentální části práce.

Část této práce zabývající se filtrací, zejména filtrací plynů, a uvádějící základní materiálové charakteristiky filtračních materiálů, najde čtenář v kapitole 1.5. Katalytické filtry, kterými se tato práce zabývá, jsou určeny k rozkladu polutantů přítomných v průmyslových emisích. Příklady takových polutantů a informace o možnosti jejich katalytického rozkladu s důrazem na dioxiny a furany jsou uvedeny kapitolách 1.6. a 1.7. spolu s podrobným popisem principu katalytické oxidace a vlastností katalyzátorů na bázi V_2O_5/WO_3-TiO_2 .

Závěr teoretické části je věnován metodám charakterizace materiálů připravených v experimentální části. Jedná se o elektronovou mikroskopii, s ní související energiově disperzní rentgenovou spektroskopii a plynovou chromatografii.

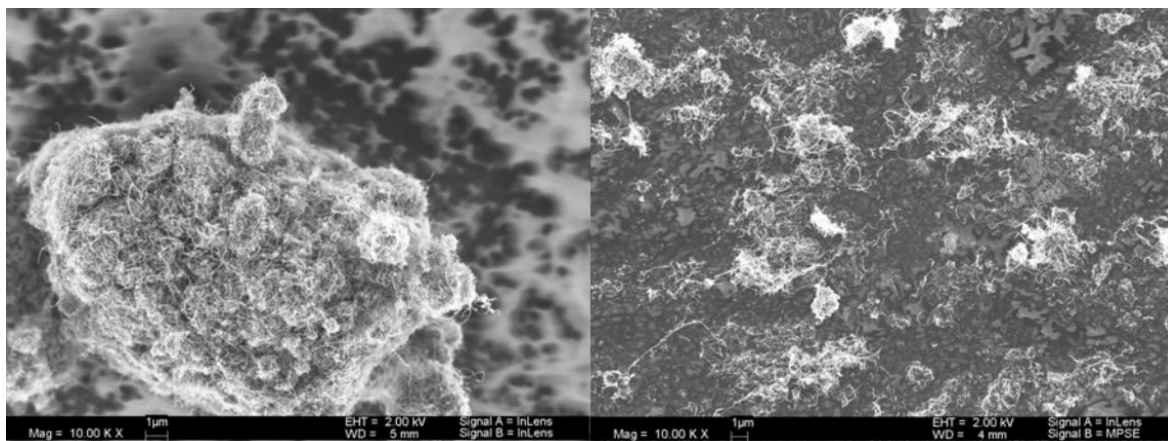
1.1. Nanomateriály

Nanotechnologie umožňují výrobu široké skupiny nanomateriálů, které zahrnují nano objekty a nanočástice. Nanomateriály mají obvykle jeden rozměr menší než 100 nm nano objekty mají dva rozměry menší než 100 nm například uhlíkové nanotrubičky a nanočástice jsou definovány jako částice se třemi rozměry menšími, než 100 nm. ^[33] Za zakladatele myšlenky o využití nanomateriálů a nanotechnologií obecně je považován americký fyzik Richard Feynman, který v roce 1959 přednesl legendární přednášku s názvem „There’s Plenty of Room at the Bottom“, ve které předpověděl možnosti využití nanotechnologií. Velký inovační potenciál využití nanotechnologií nespočívá pouze ve zmenšení v současnosti využívaných principů nebo zařízení, protože nabízí kvalitativní změnu vlastností a funkcí ve srovnání se stejným makroskopickým objektem. ^[16] Pro aplikace v ekologii se v současnosti využívají nanočástice TiO_2 pro sanace vody, nanočástice nulmocného železa pro sanace půdy, selen pro adsorpci rtuti a další. ^[14]

Jednou z hlavních výhod používání nanomateriálů jako katalyzátorů je jejich velký aktivní povrch, který se pohybuje v rozmezí od 400 do 1000 m^2/g . ^[12] Uvažujeme-li krychli o straně 1 μm , bude celkový povrch této krychle $6 \mu\text{m}^2 = 6 \times 10^6 \text{ nm}^2$. Kdybychom tuto krychli rozřezali na menší krychle o straně 1 nm, byl by povrch jedné krychle 6 nm^2 , celkový počet vzniklých krychlí 10^9 a celkový povrch všech krychlí $6 \times 10^9 \text{ nm}^2$. Celkový povrch by tedy vzrostl 10^3 krát. V praxi je celkový nárůst o něco menší, důležitý je ovšem fakt, že aktivní povrch při přesunu od materiálů v mikronových rozměrech k materiálům v nanorozměrech roste exponenciálně, nikoli lineárně při zachování stejné hmotnosti vzorku. ^[13] Další výhodou je možnost upravovat některé vlastnosti nanomateriálů, např. oxidačně redukční potenciál podle požadované reakce. ^[12]

S používáním materiálů o takto malých rozměrech vyvstává problém jejich rovnoměrného rozložení v kompozitu, protože mají tendenci se shlukovat působením Van der Waalsových sil, aby snížily svoji povrchovou energii. Vytvořením těchto shluků ztrácí své unikátní vlastnosti související s jejich aktivním povrchem a kompozitní materiály vytvořené prostým smísením aglomerátů částic budou nevyhnutelně mít menší styčnou plochu než je teoreticky možné a proto postrádat výhody, které použití nanočástic poskytuje. Plného potenciálu nanokompozitního materiálu může být dosaženo dispergací aglomerátů. ^[35]

Studie publikovaná v roce 2006 ^[7] ukazuje, že shluky částic mají přibližné rozměry od 100 μm do 400 μm , jsou velmi porézní a mají fraktálovou strukturu. Pro zabránění tvorby shluků, popřípadě jejich rozložením před aplikací nanočástic se využívají různé postupy - míchání, aplikace ultrazvuku, rychlá expanze ze superkritických suspenzí, povrchová modifikace chemickou cestou nebo využití magnetického pole u částic na něj citlivých. Obrázek 1 zachycuje uhlíkové nanotrubičky připravené bez dispergace a s použitím dispergace metodou rychlé expanze ze superkritické suspenze. Oba snímky byly pořízeny pomocí skenovacího elektronového mikroskopu se stejným zvětšením. Na levé straně je shluk částic o rozměru v řádu desítek mikrometrů, na pravé straně mají shluky rozměry menší než jeden mikrometr.



Obr. 1: SEM snímek uhlíkových nanotrubiček, převzato z [7]

1.2. Nanovlákná

Nanovlákná jsou jednou z intenzivně zkoumaných forem nanostrukturovaných materiálů. Neexistuje přesná a obecně uznávaná mezní hodnota průměru vlákna, které by se mělo označovat jako nanovlákná. Některé zdroje definují nanovlákná jako vlákna s průměrem menším než 1 μm , jinde jsou za nanovlákná považována vlákna s průměrem menším než 300 nm a vlákna o průměru 1 μm - 300 nm označována jako „submikronová“. Délka těchto vláken je v porovnání s jejich průměrem řádově větší. Je možné připravit nanovlákná organická i anorganická, u kterých se ale předpokládá potenciální škodlivost pro zdraví, protože díky svým rozměrům mohou snadno pronikat tkáněmi a lidský organismus je nedokáže odbourat.

Tyto materiály mají díky svým unikátním vlastnostem potenciál pro aplikaci téměř ve všech oborech lidské činnosti, jejich rozšíření však zatím bránila komplikovanost výroby a malé výnosy. V medicíně by mohly sloužit jako nosiče pro cílený transport léčiv nebo matrice ve tkáňovém inženýrství. Další využití nachází v uchovávání energie, tepelné izolaci atd. ^[11]

Velký potenciál mají právě v použití ve filtraci, kde se vlákna o průměru 250 nm v komerční a armádní sféře používají již více než 25 let. Protože mají omezené mechanické vlastnosti, používají se v kombinaci s jinými substráty. ^[18] V porovnání s použitím vrstvy z vláken o větším průměru poskytují řádově větší aktivní povrch, na který může být nanášena katalytická látka, a tím zvyšují efektivitu katalýzy. Jsou-li nanášené částice v nanorozměrech, slouží nanovlákná také jako ochrana před odnášením těchto částic proudícím plynem.

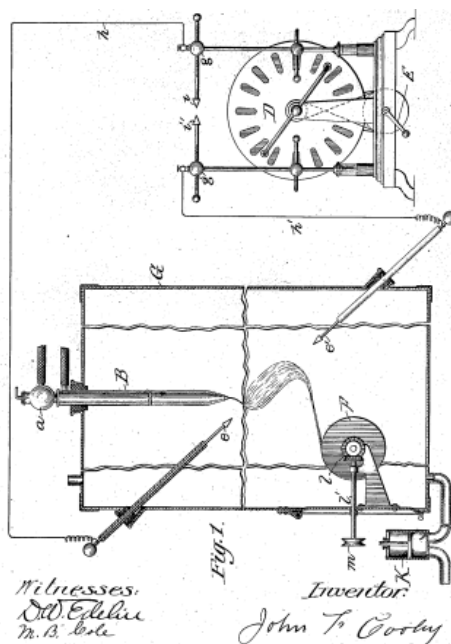
Organická nanovlákná se obvykle připravují z polymerních roztoků nebo tavenin. Existují různé metody přípravy nanovláken ^[22]:

- Tažení - Z malé kapky je pomocí mikropipety a mikromanipulátoru vytahováno nanovlákná
- Syntéza přes šablonu - Syntéza v pórech nanoporézní membrány
- Samosestavování - Budování nanovláken z menších molekul nebo atomů
- Technologie Melt-blown - Tavená vlákna jsou unášena horkým vzduchem a zachytávána na substrátu
- Elektrostatické zvlákňování - viz další kapitola

1.2.1. Metoda přípravy nanovláken elektrostatickým zvlákňováním

Elektrostatické zvlákňování je široce využívanou metodou výroby nanovláken s průměry od 2 nm do několika μm využívající elektrické síly. Výchozí surovinou jsou polymerní roztoky nebo taveniny. ^[2]

Přestože první patent na zařízení pro využití elektrického pole pro zvlákňování, jehož schéma je na obrázku 2, pochází z roku 1902 ^[5] a v průběhu celého 20. století probíhal výzkum v této oblasti, byla tato technologie do značné míry limitovaná pro průmyslové využití zejména díky nízké produktivitě a náročnosti procesu.



Obr. 2: Schéma zařízení pro elektrostatické zvlákňování z roku 1902, převzato z [5]

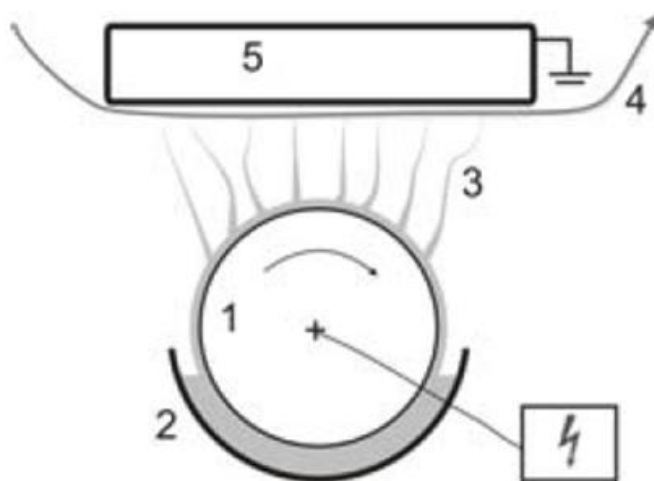
Elektrostatické zvlákňování je jednoduchá a všestranná metoda, která vyžaduje použití elektrického pole s vysokým napětím pro vytvoření elektricky nabitého proudu polymerního roztoku nebo taveniny. Zvlákňování z taveniny je ovšem náročnější na provedení. Zatímco pro zvlákňování z roztoku jsou známy postupy pro desítky polymerů, pro zvlákňování z taveniny je tento počet mnohem menší. ^[17] Při použití typické metody zvlákňováním z jehly je vysoké napětí přivedeno mezi uzemněný kolektor a kapilární jehlu. Kapka polymerního roztoku je přivedena na špičku jehly a pod vysokým napětím vytvoří tzv. Taylorův kužel. Když aplikované elektrické pole překoná povrchové napětí kapky, je ze špičky jehly uvolněn proud nabité kapaliny. ^[24] Během přesunu na kolektor se z této kapaliny postupně odpaří rozpouštědlo a polymerní vlákno se zachytí na substrátu. ^[32]

Tato metoda je vhodná pro laboratorní přípravu nanovláken, nehodí se ale pro průmyslovou výrobu kvůli nízké produktivitě. Až technologie Nanospider™, patentovaná v roce 2003 na Technické Univerzitě v Liberci umožnila průmyslovou výrobu nanovláken s relativně vysokou produktivitou. Tato technologie bude popsána podrobněji dále v textu.

1.2.2. Technologie Nanospider™

Technologie Nanospider™ je modifikovaná metoda elektrostatického zvlákňování. Inovativní myšlenka této technologie je založena na možnosti tvorby nanovláken z tenké vrstvy polymerního roztoku. V tomto případě se Taylorovy kužely vytvoří na povrchu rotujícího válce, který je částečně ponořen do polymerního roztoku. Protože jsou Taylorovy kužely vytvořeny vedle sebe na celé délce válce, má tento přístup mnohé výhody, například vysokou produktivitu. ^[32]

Obrázek 3 znázorňuje uspořádání zvlákňovacího zařízení v technologii Nanospider. Elektricky nabitý vodivý váleček (1), nazývaný zvlákňovací elektroda, se otáčí v polymerním roztoku nebo tavenině. Zvlákňovací elektroda je částečně ponořena do nádoby (2), která roztok nebo taveninu obsahuje. Vlákna (3) vznikající v prostoru mezi válečkem a kolektorem (5) jsou zachytávána na substrátu (4). Substrát se pohybuje ve směru znázorněném šipkou.

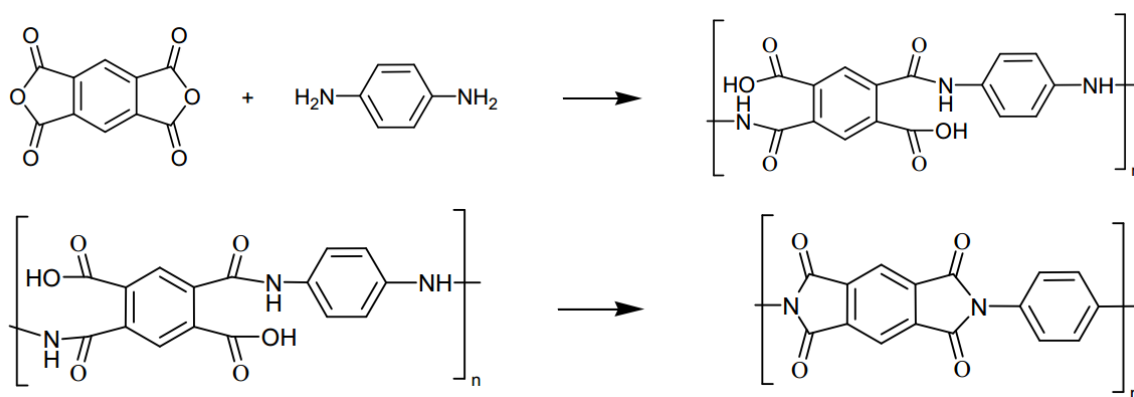


Obr. 3: Schéma uspořádání zvlákňovacího zařízení technologie NANOSPIDER, převzato z [21]

1.2.3. Příprava polyimidových nanovláken

Příprava polyimidu se skládá ze dvou po sobě následujících operací. První z nich je vytvoření kyseliny polyamové přidáním dianhydridu do diaminu v dipolárním rozpouštědle, například dimethylacetamidu, dimethylformamidu nebo methylpyrrolidonu. [31]

Druhým krokem je imidizace, během které dojde k odštěpení molekul vody a uzavření řetězců. Imidizaci je možno provádět teplotním program s postupným zvyšováním teploty, nebo chemicky. [31] Oba tyto kroky jsou znázorněny na obrázku 4, zobrazujícím reakci dianhydridu benzen-1,2,4,5-tetrakarboxylové kyseliny s 1,4-benzendiaminem pro vytvoření kyseliny polyamové a její následnou imidizaci. Při přípravě polyimidových nanovláken se zvlákní roztok kyseliny polyamové a takto připravená nanovláčková vrstva podstupuje imidizaci.



Obr. 4: Schéma zobrazující dva procesy při tvorbě polyimidu, převzato z [3]

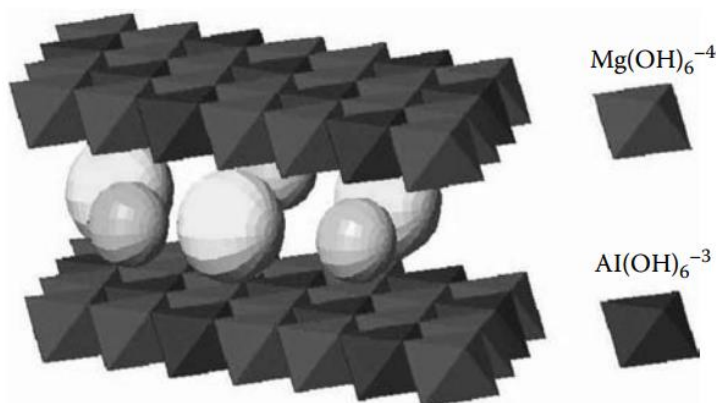
1.3. Kompozitní materiály

Kompozitní materiály, zkráceně také kompozity, jsou člověkem vytvořené materiály skládající se alespoň ze dvou různých složek s různými vlastnostmi, které poskytují výslednému materiálu lepší nebo rozdílné vlastnosti než mají jeho jednotlivé složky. Jako příklad běžně používaných kompozitů můžeme uvést železobeton, brzdové destičky - tvrdé keramické částice rozptýlené v měkké kovové matici, nebo sklolaminát - skelná vlákna pojená pryskyřicí. Obecně jsou kompozitní materiály klasifikovány podle materiálu, ze kterého je vyrobena jejich matrice, v níž je umístěna výplň. Hlavními třídami kompozitů jsou kompozity s maticemi polymerními, cementovými, kovovými, uhlíkovými a keramickými, přičemž materiály s polymerní a cementovou maticí jsou nejrozšířenější díky jejich nízké ceně. Výplň může mít formu částic, nespojitých, nebo spojitých vláken, které mohou být orientované i neorientované. ^[20]

Pro kompozitní materiály, jejichž struktura je v nanorozměrech, se používá označení nanokompozity. Velikost struktury může být vztažena k velikosti částic výplně, póru, vláken apod. Za jeden z prvních nanokompozitů lze považovat pneumatiky vyrobené z gumy s přídavkem sazí. Schopnost sazí vylepšit mechanické vlastnosti vulkanizovaného kaučuku byla pozorována již v 60 letech 17. století během experimentování s přidáváním různých látek do kaučuků. Další nanomateriálové výztuhy, známé již na počátku 20. století, jsou pyrogenní oxid křemičitý a vysrážený uhličitán vápenatý. ^[13]

Dnes se nanokompozity využívají v mnoha oblastech lidské činnosti. Syntetickým textiliím poskytují inkorporované nanočástice různé užitečné vlastnosti. Inkorporací nanočástic stříbra získává textilie antibakteriální vlastnosti, v oblasti hoření zpomalujících aditiv probíhají experimenty s uhlíkovými nanotrubičkami a vrstvenými hydroxidy kovů uzavírajícími molekuly vody, viz obrázek 5 na následující stránce. Výzkumu v této oblasti je věnována velká pozornost, protože v současnosti využívané retardéry hoření používají halogenované sloučeniny, které zatěžují životní prostředí. ^[13] Jinými modifikacemi lze dosáhnout nesmáčivých nebo samočisticích vlastností. Aplikací tenkých vrstev se využívá v povrchových úpravách mechanicky namáhaných částí strojů a optice.

Výhodných vlastností kompozitních materiálů složených ze spojitých orientovaných uhlíkových vláken v polymerní matrici se využívá v letectví, automobilovém a sportovním průmyslu. Vlákná poskytují takovému materiálu pevnost a tuhost, zatímco polymer slouží jako pojidlo. Takto připravené materiály mají hustotu nižší, než hliník, pevnost srovnatelnou s pevností ocelí, vyšší tuhost, než titan a vysokou odolnost vůči chemickým a mechanickým vlivům. [20]



Obr. 5: Vrstvené hydroxidy kovů uzavírající molekuly vody, převzato z [13]

1.3.1. Kompozitní filtry

Kompozitní filtry jsou mnohovrstvá filtrační média, ve kterých slouží každá vrstva k jinému účelu během procesu filtrace nebo separace. Jednotlivé struktury mohou mít např. následující funkce [18]:

- Jedna nebo více vrstev poskytují mechanickou podporu pro ostatní vrstvy, příkladem jsou vpichované netkané textilie zesílené mřížkou ze skelných vláken.
- Vrstvením dvou nebo více vrstev s různými filtračními účinnostmi k vytvoření média s gradientním zaplněním. Vrchní vrstvy zachytávají z proudu tekutiny velké částice a jemnější částice jsou zachyceny vrstvami dalšími.
- Kombinace různých separačních technologií v jednom filtračním médiu. Například vrstva aktivního uhlí je kombinována s jednou nebo více vrstvami netkané textilie. Netkaná textilie zachytává částice a aktivní uhlí zachytává molekuly kontaminantu na principu adsorpce.
- Poslední vrstva slouží jako ochrana před migrací média, odnášením částic s proudícím plynem nebo jejich vypadáváním z vnitřní vrstvy.

Významným příkladem kompozitní filtrační struktury je tzv. SMS - Spunbond/Melt-blown/Spunbond - struktura patentovaná v roce 1977. Skládá se z vrstvy vyrobené technologií melt-blown sendvičově uzavřené mezi dvěma vrstvami vyrobenými technologií spunbond termicky spojenými v jeden celek. Takto vyrobená struktura má mikrofiltrační schopnosti a je velmi pevná. ^[18]

Další možnosti tvorby kompozitních filtračních struktur jsou ^[18]:

- Laminování - Dvě nebo více vrstev je sendvičově uspořádáno pro vytvoření požadované kompozitní struktury. Vrstvy mohou být k sobě lepeny, ale v některých případech postačí elektrostatické nebo Van der Waalsovy síly.
- Propletení - Pojení vrstev metodou vpichování, prošívání, nebo propletení proviřováním vodním paprskem.
- Vícenásobné formování - Některé procesy tvorby netkaných textilií jsou schopné vytvořit vícevrstevné filtrační medium, např. mykací stroje nebo naplavovací zařízení.
- Využití substrátu z netkané textilie jako kolektoru pro jiný typ netkané textilie, například při elektrostatickém zvlákňování.

1.4. Metoda sol-gel

Metoda sol-gel je relativně dlouho používanou metodou - první patent pochází z roku 1939, práce zabývající se studiem silika gelů, které sol-gel využívají, se datují do poloviny 19. století. ^[15] V současnosti je široce využívána v mnoha oborech průmyslové činnosti. Minimálně 40 výrobních firem se specializuje na technologie založené na této metodě, jejich reálný počet bude pravděpodobně mnohem vyšší z důvodu aplikace v high-tech oborech a s tím souvisejícího utajování výrobních postupů. Nejznámějšími produkty této metody jsou reflexní vrstvy na sklech, využívané pro své vlastnosti ve stavebním průmyslu, kde fungují jako zrcadla odrážející ultrafialové a infračervené záření. Další využití nalézá metoda v mikroelektronice, přípravě antikorozních a oděruvzdorných vrstev, vrstev pro použití v optice a optoelektronice, kde slouží jako interferenční filtry, ale také při přípravě nanočástic a nanovláken.

Název sol-gel je složeninou slov „sol“, z anglického „solution“ označující stabilní koloidní roztok pevných částic nebo polymerů v kapalině a „gel“, označující porézní, trojrozměrnou síť obklopenou kapalnou fází. Název sol-gel se používá pro několik metod a postupů přípravy oxidických a podobných materiálů. Prvním krokem při jejím využití je homogenizace výchozích látek ve formě roztoku, následné převedení roztoku na sol použitím vhodného rozpouštědla zakončené gelací za současného zachování homogenity a dalšího zpracování podle požadované aplikace. ^[9]

1.4.1. Princip metody

Nejpoužívanějšími výchozími surovinami pro přípravu materiálů metodou sol-gel jsou tzv. alkoxidy, odvozené od alkoholů substitucí slabě kyselého vodíku v OH skupině. Na místo tohoto vodíku se mohou vázat atomy kovů i nekovů. Tato vazba je pro metodu sol-gel důležitá, protože její hydrolýzou začínají reakce vedoucí ke vzniku solu. ^[9] To, jak ochotně alkoxidy podléhají hydrolýze, je na jedné straně jejich výhodou, na straně druhé to ale vede ke komplikacím s jejich manipulací, protože k hydrolýze může docházet tak snadno, že reagují i s velmi malým množstvím vody a tak dochází k jejich rozkladu. Jejich náchylnost k tomuto rozkladu se liší, s tetra-ethoxysilanem je možno pracovat za běžných podmínek, s alkoxidy hliníku je nutno pracovat v suchém boxu, protože se srážejí již vlivem vzdušné vlhkosti. ^[9]

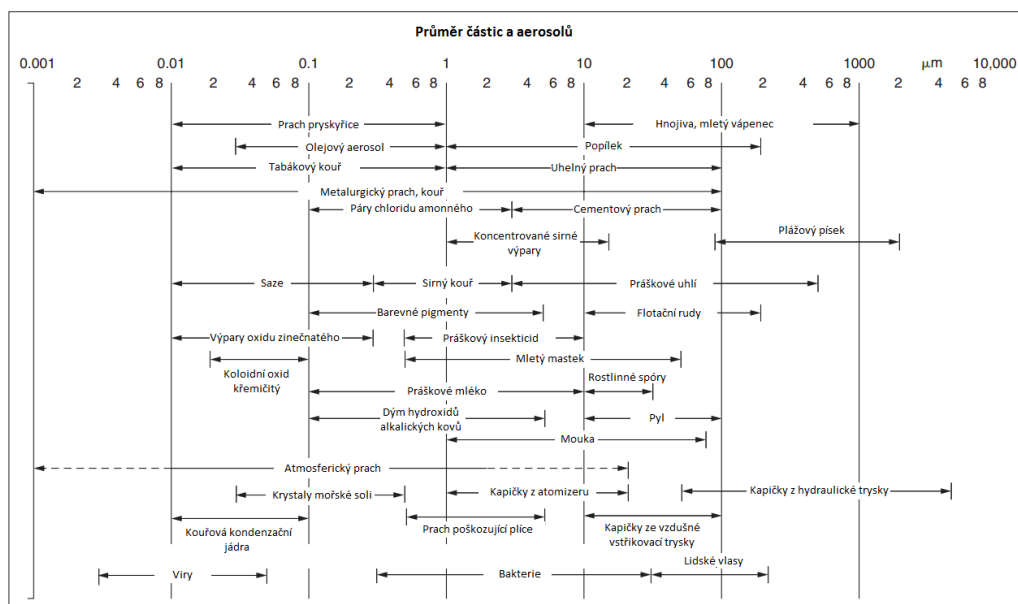
1.5. Filtrace

Filtrace - konkrétně a separace - obecně, označují proces oddělování jedné nebo více odlišných fází od sebe při ději, který využívá jejich rozdílných fyzikálních vlastností, například velikosti a hustoty částic nebo elektrického náboje. ^[34] Podle prostředí rozlišujeme filtraci kapalinovou a vzduchovou, podle mechanismu filtraci povrchovou, při které dochází k zachytávání částic na povrchu filtru a filtraci hloubkovou, při které jsou částice zachytávány v objemu filtru.

Pro správnou funkčnost filtru je obvykle nutný tlakový rozdíl mezi napříč filtračním médiem, čehož může být dosaženo buď přetlakem tekutiny před filtrem (tlakové filtry) nebo sáním, tedy podtlakem za filtrem (vakuové filtry). ^[34]

Čím jemnější je struktura filtru, tím rychleji dochází k jeho zanášení hrubšími částicemi a tak je v případech, kde je požadována velmi jemná filtrace, účinnější a finančně výhodnější použít několik filtrů s různými jemnostmi za sebou. ^[34]

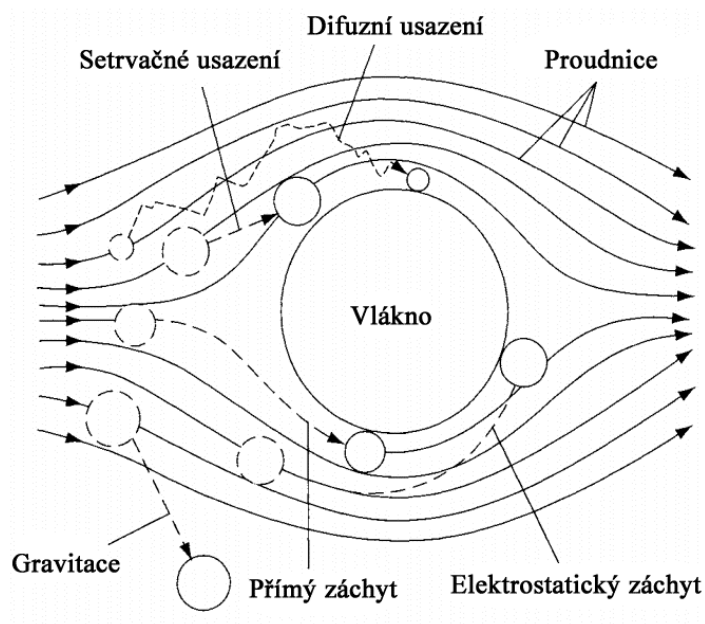
Podle velikosti separovaných částic rozlišujeme různé filtrační procesy. Pojem „makrofiltrace“ se používá pro oddělování částic o přibližných rozměrech od 1 mm do 5 μm . Pro rozmezí od 5 μm do 0,1 μm se užívá označení „mikrofiltrace“. Pro ještě menší částice se užívá označení „ultrafiltrace“. Ultrafiltrace pokrývá jemné částice, např. v koloidních roztocích, a její spodní limit se obvykle uvádí v jednotkách molekulární hmotnosti měřené v daltonech. Pod ultrafiltrací je podle velikosti částic ještě definovaná nanofiltrace a reversní osmóza. ^[34] Obrázek 6 ilustruje velikosti částic a aerosolů.



Obr. 6: Průměr částic a aerosolů, převzato z [34]

Většina teorií zabývajících se filtračními médii z netkaných textilií je založena na hloubkovém filtračním efektu. Tyto teorie jsou složitější než teorie pro povrchovou filtraci, při které závisí pouze na velikosti částic a otvorů ve filtračním médiu. Je-li velikost částice větší než velikost otvoru, částice neprojde filtrem a je zachycena na povrchu. Mechanismy zachytávání částic při hloubkové filtraci, ilustrovány na obrázku 7, jsou: ^[18]

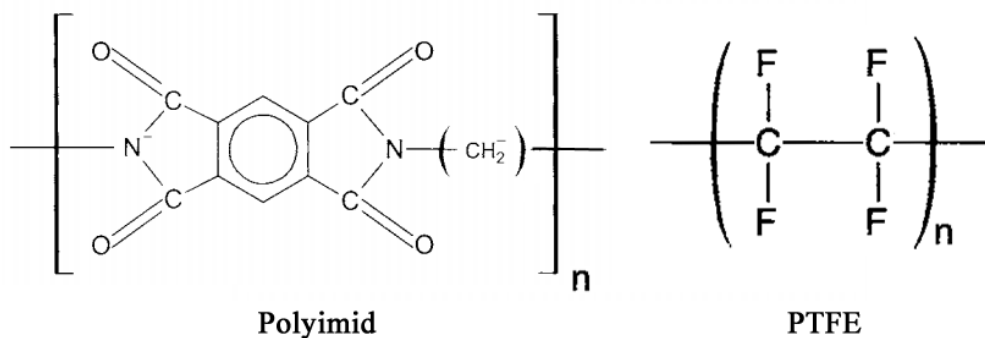
- Setrvačné usazení - Je-li setrvačnost částice tak vysoká, že má dostatečnou hybnost k tomu, aby se oddělila od proudnic, může dopadnout na vlákno.
- Přímý záchyt - Pokud částice dostatečnou hybnost nemá, avšak přiblíží se dostatečně blízko k vláknu, je k tomuto vláknu adhezními silami připojena. K tomuto záchytu dojde, pokud je vzdálenost těžiště částice od vlákna rovná nebo menší jejímu poloměru.
- Difuzní usazení - Difuzní usazení je založeno na Brownově pohybu velmi malých částic ($< 0,5 \mu\text{m}$). Vlivem tohoto pohybu může dojít k oddělení částice od proudu a jejímu usazení na vlákně.
- Elektrostatický záchyt - Elektrostatický záchyt je založen na elektrickém nebo elektrostatickém náboji částice a vlákna. Je-li jejich náboj opačný, může dojít k oddělení částice od proudu a jejímu zachycení.



Obr. 7: Mechanismy zachytávání částic při hloubkové filtraci, převzato z [18]

U filtračního média tvořeného běžnými vlákny je v těchto mechanismech uvažována nulová rychlost toku v těsné blízkosti vlákna. Je-li filtrační medium tvořeno nanovláknem, rychlost toku plynu v těsné blízkosti vlákna není nulová, což vede k nižšímu tlakovému spádu a zlepšení kontaktu filtrovaného plynu se samotným filtrem. Zlepšení kontaktu zvyšuje efektivitu zachytávání částic pomocí setrvačného usazení, přímého zachytu a difuzního usazení. ^[1]

Důležitým požadavkem na vlastnosti filtru je jeho odolnost vůči složkám, které má filtrovat - například při filtrování plynů, které mohou mít vysokou teplotu, popřípadě mohou mít kyselou nebo zásaditou povahu, musí být filtr navržen tak, aby se v těchto podmínkách nepoškodil. ^[34] Z tohoto důvodu se při filtraci horkých plynů využívají vlákna polyimidová a polytetrafluorethylenová. Polyimidová vlákna mohou být dlouhodobě vystavována teplotě 260 °C a mají také velmi dobré účinky na zpomalování hoření. Pro filtrační aplikace jsou nejčastěji ve formě vpichovaných netkaných textilií. Polytetrafluorethylenová (dále jen PTFE) vlákna se ve formě vpichovaných netkaných textilií rovněž používají pro filtraci horkých plynů, pro filtraci kapalin se využívají ve formě netkaných textilií připravených metodou naplavování. Díky kombinaci hydrofobity, chemické a teplotní odolnosti a velmi nízkého povrchového napětí, díky kterému k PTFE většina látek nepřilne, je tento materiál velmi vhodný pro filtrační účely. ^[18] Strukturní jednotky PTFE a polyimidu jsou zobrazeny na obrázku 8.



Obr. 8: Strukturní jednotky polyimidu a PTFE, převzato z [18]

Při vývoji filtračních materiálů je nedílnou součástí i hodnocení ekonomických aspektů jejich výroby a provozu. Pro rok 2007 se pro filtrační průmysl odhadoval celkový obrat ve výši 38 miliard amerických dolarů a předpovídal stálý růst související se zaváděním přísnějších legislativních opatření. Některá z těchto opatření platí v USA a Evropě již desítky let a jejich pozitivní dopad se začíná projevovat až v současné době. ^[34]

1.5.1. Filtrace plynů

Investice do filtrace plynů všech druhů představuje přibližně jednu šestinu (16 %) celkových investic do filtrací celosvětově. Toto z ní dělá významnou součást filtračního průmyslu. ^[34]

Filtrace vzduchu a dalších plynů je využívána v mnoha oblastech. Pravděpodobně největší podíl vzdušných filtrů je využíván v systémech zajišťujících kvalitu ovzduší ve vnitřních prostorech civilních i průmyslových, nejvyšší požadavky na čistotu vzduchu platí v čistých prostorech, např. operačních sálech, či speciálních laboratořích. Filtrace plynů, par a prachových částic vznikajících v průmyslových činnostech a veškerých spalovacích procesech, na kterou se tato práce zaměřuje, je velmi důležitá kvůli jejímu dopadu na kvalitu ovzduší a kvůli nutnosti dodržování vládních nařízení pro ochranu životního prostředí a limitů pro emise látek takto stanovených. ^[18, 34]

Emise z průmyslových zdrojů lze rozlišit na „suchý kouř“ a „mokrá kouř“. Suchý kouř se obvykle skládá z pevných částic rozptýlených ve vzduchu, emitovaných například během sváření, nebo při některých operacích strojního obrábění. Mokrá kouř je tvořen aerosoly kapalin o velikosti částic 0,5 - 10 μm , například olejovou mlhou. Oba tyto „kouře“ jsou z provozoven odváděny pomocí digestoří nebo jiných zařízení. Po jejich odvedení je nutné separovat pevné částice nebo aerosoly od vzduchového proudu. K tomuto odstranění je možné použít elektrostatická, nebo elektrodynamická zařízení, odstředivé odlučovače, popřípadě filtry. Filtry bývají často ve formě netkaných textilií. ^[18]

Běžným materiálem pro vzduchové filtry byla v minulosti skelná vlákna, od kterých se v současné době přechází k nelámavým syntetickým organickým vláknům. Filtrační média ze syntetických vláken jsou postupně strukturované textilie s vysokým zaplněním a účinností, obvykle pojená termicky, nebo chemicky. ^[34]

1.5.2. Fyziologické dopady dýchání kontaminovaného vzduchu

Průměrný člověk vydýchá denně v průměru $12,5 \text{ m}^3$, což za normálních podmínek odpovídá přibližně 16 kg vzduchu. Dýchání kontaminovaného vzduchu je častou příčinnou nemocí. Přispívá k běžnému nachlazení a chřipce, rozedmě plic, bolestem hlavy, podráždění očí, kašli a hromadění toxinů v krevním řečišti. Nečistoty vstupují do těla skrz ústa a nos a postupně se usazují na průduškové hlenové membráně. V počáteční fázi usazování je tato membrána sama schopna se bránit tvořením hlenů a vykašláváním. Při dlouhodobém vdechování je tato funkce potlačována. V plicích dochází k ucpávání plicních sklípků a dalším nevratným poruchám, které mohou vést k rozedmě plic. Špatná funkce dýchací soustavy může dále vést k srdečním chorobám. ^[34]

1.5.3. Základní materiálové charakteristiky filtračních materiálů

V této práci jsou uvedeny pouze základní materiálové charakteristiky filtračních materiálů. Pro odvození uvedených vzorců a pokročilejší vztahy, například pro počítačové modelování chování filtrů autor odkazuje na [18].

Veličinu popisující rozdíl v tlaku před a za filtrem nazýváme **tlakový spád** a určíme ze vztahu:

$$\Delta p = p_1 - p_2 \text{ [Pa] ,} \quad (1)$$

kde p_1 je tlak před filtrem a p_2 tlak za filtrem

Veličinu, která udává procentuální podíl zachyceného a nezachyceného prachu na filtru, nazýváme odlučivost nebo také **efektivita** a určíme ze vztahu:

$$E = \frac{n}{n_0} \cdot 100 \text{ [%] ,} \quad (2)$$

kde n je celkové množství prachu nezachyceného filtrem a n_0 je celkové množství podaného prachu. Zlomek $\frac{n}{n_0}$ se nazývá průnik filtru.

Střední efektivita pro více měření jednoho filtru je definována takto:

$$E_c = \frac{1}{G_c - G_{2,1}} \cdot \left[\left(\frac{E_1 + E_2}{2} \right) \right] \cdot G_{2,2} + \left[\left(\frac{E_2 + E_3}{2} \right) \right] \cdot G_{2,3} \dots + \left[\left(\frac{E_n + E_{n+1}}{2} \right) \right] \cdot G_{2,n+1} [\%], \quad (3)$$

kde G_c je celkové množství podaného prachu během všech měření, $G_{2,n}$ je celkové množství prachu podaného během n-tého měření a E_n je efektivita n-tého měření filtru.

Veličinu popisující množství prachu, který je filtr schopen zachytit do okamžiku dosažení určitého tlakového spádu nazýváme **jímavost** a určíme ze vztahu:

$$J = \frac{E_c \cdot G_c}{100} [g] , \quad (4)$$

kde E_c střední efektivita pro více měření jednoho filtru a G_c je celkové množství podaného prachu během všech měření.

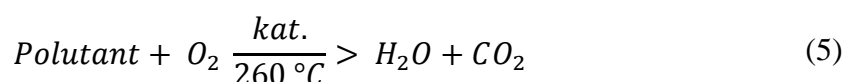
1.6. Polutanty znečišťující ovzduší a jejich katalytický rozklad

Agentura pro ochranu životního prostředí (USA) v rámci tzv. „Clean Air Act“ vytvořila seznam 189 polutantů znečišťujících ovzduší, 150 z nich je uvedeno v tabulce 1. Všechny tyto látky je možné odbourat katalytickou oxidací při použití vhodného katalyzátoru, popřípadě použitím vhodné směsi katalyzátorů. ^[26]

Tab. 1: Polutanty znečišťující ovzduší, převzato z [26]

1,1,1-Trichloroethan	2-Acetylaminofluoren	Benzidin	Ethylenimin	Kaptan	Ortho-kresol
1,1,2,2-Tetrachloro-ethan	2-Butanon	Benzotrichlorid	Fenol	Karbaryl	o-Toluidin
1,1,2-Trichloroethan	2-chloroacetofenon	Benzylchlorid	Formaldehyd	Karbonylsulfid	o-Xylen
1,1-Dichlorethan	2-Methoxy-2-methyl-propan	beta-Propiolakton	Fosgen	Katechol	Para-Kresol
1,1-Dimethyl hydrazin	2-Nitropropan	Bifenyl	Heptachlor	Kresoly/kresolové kyseliny	Pentachlorofenol
1,2,4-Trichlorbenzen	3,3-Dichlorbenzidin	Bis(2-ethylhexyl)ftalát (DEHP)	Hexachlorbenzen	Kumen	p-Fenylendiamin
1,2-Dibromo-3-chloro propan	3,3-Dimethoxybenzidin	Bis(chloromethyl)ether	Hexachlorobutadien	Kyselina akrylová	Polychlorované bifenily
1,2-Difenylyhydrazin	3,3-Dimethyl benzidin	Bromoform	Hexachlorocyklopenta dien	Kyselina chloroctová	Propionaldehyd
1,2-Dichlorethan	4,4-Methylendianilin	DDE (Dichlorodifenyldichlorethylen)	Hexachloroethan	Lindan	Propoxur
1,2-Dichloropropan	4,6-Dinitro-o-cresol	Diazomethan	Hexamethylene-1,6-diisokyanát	Meta-kresol	Propylenoxid
1,2-Epoxybutan	4-Aminobifenyl	Dibenzofurany	Hexan	Methanol	p-Xylen
1,2-Propylenimin	4-Nitrobifenyl	Dibutylftalát	Hexon	Methoxychlor	Sirouhlik
1,3-Butadien	4-Nitrofenol	Diethanolamin	Hydrazin	Methyl bromid	Styren
1,3-Dichloropropen	Acetaldehyd	Dichlorethyl ether	Hydrokinon	Methyl hydrazin	Styrenoxid
1,3-Propansulton	Acetamid	Dichlorvos	Chinolin	Methyl isokyanát	Tetrachlormethan
1,4-Dichlorbenzen	Acetofenon	Dimethyl aminoazobenzen	Chinon	Methyl jodid	Tetrachloroethylen
1,4-Dioxan	Acetonitril	Dimethyl carbamoyl chlorid	Chlordan	Methyl methakrylát	Toluen
2,2,4-Trimethylpentan	Akrolein	Dimethyl formamid	Chlorethan	m-Xylen	Toxafen
2,3,7,8-Tetrachloro-dibenzo-p-dioxin	Akrylamid	Dimethyl ftalát	Chlorobenzen	N,N-Diethyl anilin	Triethylamin
2,4,5-Trichlorofenol	Akrylonitril	Epichlorhydrin	Chlorobenzilát	Naftalen	Trifluoralin
2,4,6-Trichlorofenol	Allyl chlorid	Ethyl akrylát	Chloroform	Nitrobenzen	Trichloroethylen
2,4-Dinitrofenol	Anhydrid kyseliny ftalové	Ethyl benzen	Chloromethyl methyl ether	N-Nitrosodimethylamin	Vinylacetát
2,4-Dinitrotoluen	Anhydrid kyseliny maleinové	Ethylen oxid	Chloropren	N-Nitrosomorfolin	Vinylbromid
2,4-Toluen diamin	Anilin	2-Merkaptoimidazolin	Isoforon	N-Nitroso-N-methylurea	Vinylchlorid
2,4-Toluen diisokyanát	Benzen	Ethylenglykol	Kaprolaktam	o-Anisidin	Vinylidenchlorid

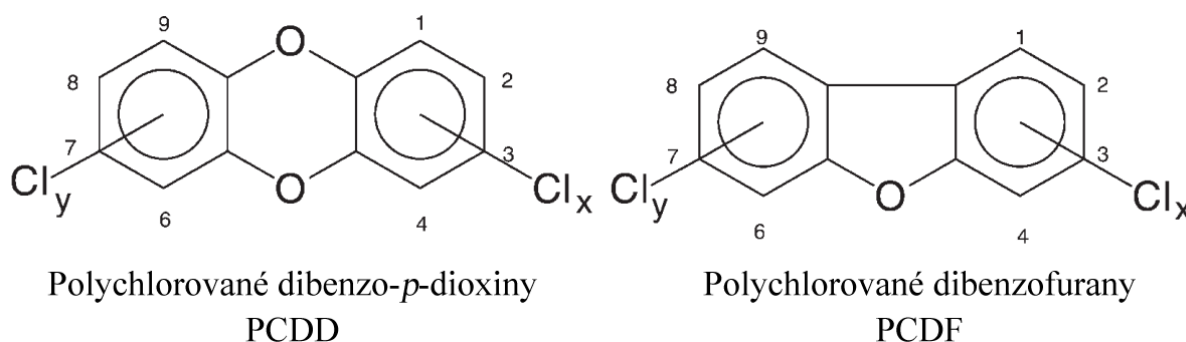
Idealizovaný případ katalytické oxidace organického polutantu lze zapsat schématem 5. ^[26]



Ze široké škály organických polutantů vyskytujících se ve vzduchu uvedených v tabulce 1 se tato práce, zaměřená na vývoj materiálů pro katalytický rozklad chlorovaných aromatických uhlovodíků, zabývá zejména rozkladem polychlorovaných dibenzodioxinů a polychlorovaných dibenzofuranů. Důvodem k tomuto zaměření je jejich akutní toxicita a výskyt ve spalínách vznikajících při spalování komunálního odpadu.

1.6.1. Dioxiny a Furany (PCDD/PCDF)

Polychlorované dibenzodioxiny (PCDD) a polychlorované dibenzofurany (PCDF) jsou těkavé organické látky patřící mezi persistentní organické polutanty nacházející se ve stopovém množství téměř ve všech ekosystémech. Na rozdíl od jiných látek velmi zatěžujících životní prostředí, jako je například insekticid DDT (1,1,1-trichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethan), nebyly až na malá množství pro analytické a experimentální účely nikdy záměrně vyráběny a nemají žádné praktické využití. Vznikají při spalovacích procesech, zdroje emisí můžeme rozdělit na přírodní, kam spadají činné sopky, lesní požáry apod. a antropogenní – spalování a veškerý průmysl, ve kterém dochází ke spalovacím procesům, např. průmysl papíru a celulózy nebo slévárenství. K největším emisím docházelo právě ve spalovnách odpadu, ty jsou ale dnes vybaveny kvalitními čistícími systémy a splňují emisní limity 0,1 ng dioxinů na m³ odpadních plynů. Široce užívaný pojem „dioxiny“ označuje 75 různých polychlorovaných dibenzo-*p*-dioxinů a 135 polychlorovaných dibenzofuranů. ^[19] Obrázek 9 znázorňuje strukturní vzorce PCDD a PCDF a číslování uhlíkových atomů.

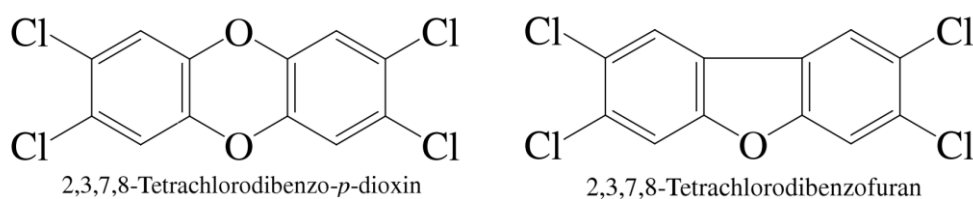


Obr. 9: Strukturní vzorce PCDD a PCDF, převzato z [19]

1.6.1.1. Fyzikální a chemické vlastnosti

PCDD a PCDF mohou mít 1 až 8 atomů chloru, díky různému počtu substitucí a jejich různým polohám dostáváme výše uvedené počty sloučenin. Nejtoxictější ze známých dioxinů a nejtoxictější člověkem vyrobenou látkou vůbec je 2,3,7,7-Tetrachlorodibenzo(1,4)dioxin (TCDD). Hodnota koncentrace dioxinů se obvykle uvádí jako tzv. „toxický ekvivalent“ (TEQ), což je hodnota koncentrace jednotlivých sledovaných látek přepočtená na ekvivalentní množství 2,3,7,8 TCDD. ^[41] Jako charakteristického zástupce dibenzofuranů volíme 2,3,7,8-tetrachloro-dibenzofuran (TCDF).

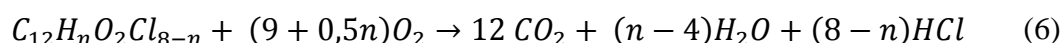
TCDD je bílá krystalická látka o molekulové hmotnosti $M=321,97$ g/mol, $T_v=421,2$ °C, $T_T=295$ °C, pevná při teplotě 25°C. TCDF je bílá krystalická látka o molekulové hmotnosti $M=305,98$ g/mol, $T_v=438,3$ °C, $T_T=227$ °C, pevná při teplotě 25°C. ^[25] Strukturní vzorce obou látek jsou na obrázku 10.



Obr. 10: Strukturní vzorce TCDD a TCDF, převzato z [25]

Charakteristické vlastnosti: ^[19]

- Nízký tlak nasycených par (v rozsahu od $5,3 \times 10^{-6}$ Pa pro TCDF do $1,1 \times 10^{-10}$ Pa pro Cl₈DD)
- Extrémně nízká rozpustnost ve vodě (s rozsahem od 419 ng/l pro TCDF přes 19,3 ng/l pro TCDD, až k 0,074 ng/l)
- Rozpustnost v organických/mastných kyselinách (log K_{ow} v rozsahu od 5,6 pro Cl₄DF a 6,1/7,1 pro Cl₄DD do 8,2 pro Cl₈DD)
- Tendence vázat se na organickou hmotu v půdě a sedimentech
- Jejich katalytickou oxidaci znázorňuje rovnice 6



1.6.1.2. Dopady na životní prostředí

Procesy, kterými se dioxiny šíří životním prostředím, jsou dobře známy. Vzhledem k jejich vysoké lipofilitě a nízké rozpustnosti ve vodě se primárně váží na suspendované částice a organickou hmotu v půdě a sedimentech. V živých organismech se koncentrují v tukových tkáních. Ve vzduchu mohou existovat v plynné fázi a adsorbované na prachové částičky - poměr jejich rozložení je určen dvěma faktory: těkavostí protějšku, na který se vážou a teplotou okolního vzduchu. V teplejších měsících jsou méně chlorované dioxiny častěji nalezeny v plynné fázi, ve které mohou podstoupit fotochemickou přeměnu zahrnující dechloraci vedoucí k toxičtějším sloučeninám v případě, kdy okta- a heptachlorované látky degradují na tetra- a penta-chlorované. Mohou ovšem dále degradovat na netoxické sloučeniny se třemi nebo méně atomy chloru v molekule. Dioxiny adsorbované na částice jsou degradaci odolné. ^[19] Efekty dopadu na životní prostředí jsou důležité nejen z hlediska negativního dopadu na faunu a floru, ale také proto, že tvoří cestu pro expozici člověka. ^[4] Existuje 6 efektů, které jsou připisovány působení dioxinů a jim podobným látkám. Všechny z nich se projevují u savců, většina z nich i u ostatních obratlovců. Jsou to: ^[4]

- **Indukce cytochromu P450:** Věřící se, že hlavní příčinou mnoha efektů dioxinů je jejich schopnost se vázat na specifický protein v cytoplazmě tělesných buněk, tzv. aryhydrokarbonový receptor (Ah receptor). To vede k syntéze enzymů závislých na cytochromu P450, které mohou ovlivnit metabolismus užitečných látek, například steroidních hormonů, v důsledku vedoucí k narušení kritických biologických funkcí.
- **Potlačení funkce imunitního systému:** Dioxiny mají dopad na imunitní systém exponovaných živočichů. Existuje podezření, že tento dopad přispěl k hromadnému vymírání vodních savců (lachtnaů, delfínů) v Evropských vodách na přelomu 80. a 90. let. Mechanismus působení na imunitní systém není dobře znám.
- **Porfyrie:** Jaterní porfyrie je onemocnění, při kterém je narušen proces tvorby hemoglobinu v játrech. Dioxiny jsou známy pro svou schopnost tento proces narušit, což vede ke smyslovým poruchám, ochrnutí a psychickým poruchám.

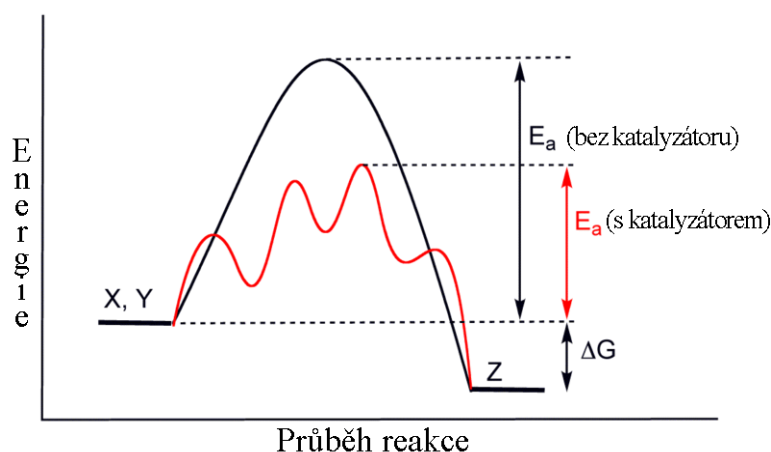
- **Podpora rakovinotvorného bujení:** Spojitost mezi nádorovým bujením a dioxiny je delší dobu známa. TCDD způsobuje rakovinu kůže a jater u myší už při nižší koncentraci než jakákoliv jiná látka. Podle některých studií ale nejsou dioxiny mutagenní - nezpůsobují nádorové bujení, pouze jej silně podporují.
- **Narušení metabolismu vitamínu A:** Dioxiny mohou potlačovat proces, kterým je vitamín A skladován v játrech. Jeho zvýšená hladina v krvi potom může vést k poškození plodu během těhotenství, růstovým poruchám a neplodnosti.
- **Vlivy na pohlavní hormony:** Dioxiny mají významný vliv na pohlavní hormony estrogen a testosteron. U krys byla pozorována snížená plodnost. U samic navíc zvýšený výskyt nádorů a u samců nízké hladiny testosteronu.

Žádný dopad toxicity dioxinů na rostliny nebyl identifikován. U některých vodních rostlin bylo pozorováno koncentrování dioxinů z jejich okolí, ale nevykazovaly žádný toxický efekt. ^[4]

Do potravního řetězce se tyto látky dostávají usazením na travinách. Po jejich spasení dobyt看kem se koncentrují v mase a mléce. Více než 90 % veškerých dioxinů se do organismu člověka dostává požitím kontaminovaného masa nebo mléka. ^[44]

1.7. Katalýza a katalyzátory

Katalyzátor je chemická látka, která se účastní chemické reakce, ale není při ní spotřebována a zůstává v nezměněném stavu. Obvykle mění rychlost reakce, může ale i vyvolat reakci, ke které by bez použití katalyzátoru za daných podmínek nedošlo. Snad nejznámějším katalytickým procesem je rozklad atmosférického ozonu halogenovanými uhlovodíky vedoucí ke vzniku ozonové díry, jehož objasnění vedlo k udělení Nobelovy ceny v roce 1995. ^[12] Podle skupenství, ve kterém se nachází reagující látky a katalyzátor, rozlišujeme katalýzu homogenní a heterogenní. Pro chemické reakce katalyzované enzymy se používá označení biokatalýza. ^[12] Proces katalýzy spočívá ve snížení aktivační energie původní reakce, viz obrázek 11, kde z výchozích látek X, Y vzniká produkt Z, E_a je aktivační energie reakce a ΔG je rozdíl Gibbsovy energie.



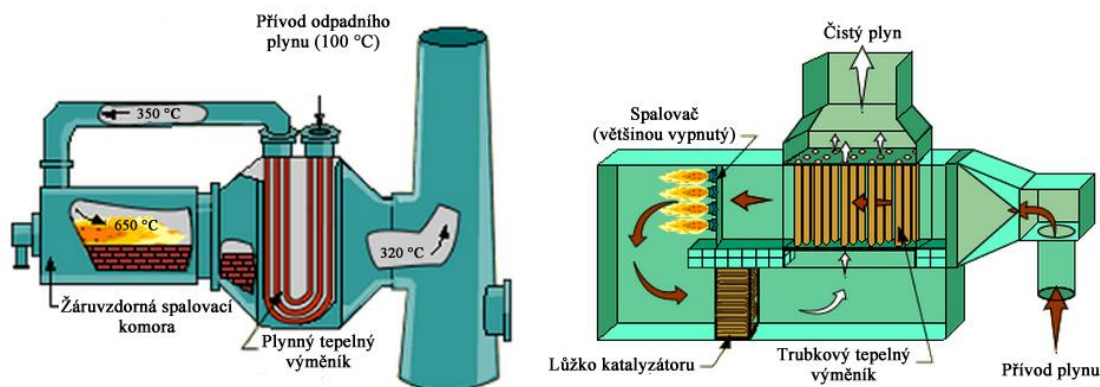
Obr. 11: Princip katalýzy, převzato z [38]

Neustále se zvyšující množství chlorovaných uhlovodíků v našem prostředí vyžaduje nalezení jednoduché a vhodné metody jejich rozkladu bez produkce toxických vedlejších produktů. Dvě nejrozšířenější skupiny chlorovaných uhlovodíků zahrnují polychlorované byfenily používané zejména v minulém století jako dielektrické kapaliny v transformátorech, chladicí kapaliny, lubrikanty nebo změkčovadla a čisticí rozpouštědla, např. CCl_4 , CHCl_3 a C_2Cl_4 . Toxicita a karcinogenní vlastnosti chlorovaných uhlovodíků vedly k výzkumu metod jejich rozkladu. Jejich rozklad na HCl a CO_2 pomocí katalytické oxidace je účinnou metodou jejich rozkladu. ^[12]

1.7.1. Katalytická oxidace

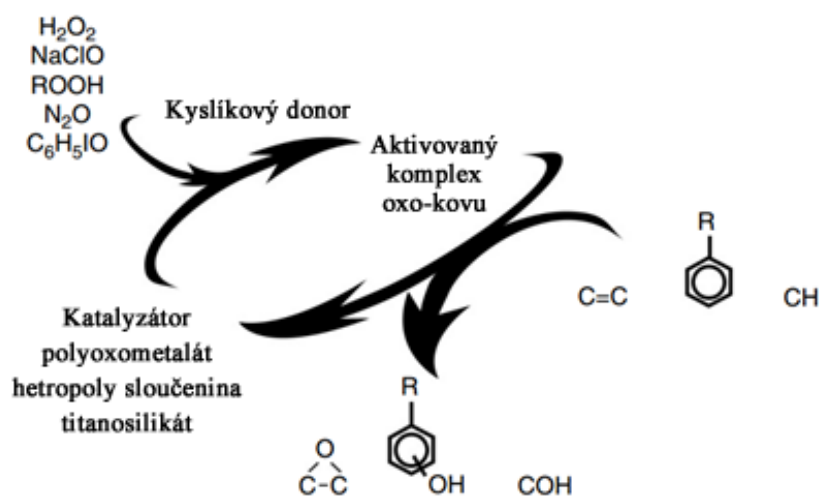
Katalytická oxidace se pro kontrolu množství těkavých organických sloučenin v emisích ze stacionárních zdrojů začala používat již ve 40. letech 20. století. K masovému rozšíření katalyzátorů však došlo, až když se začaly používat v automobilovém průmyslu, přibližně před 30 lety jako důsledek požadavků zákona „Clean Air Act“, schváleného v roce 1970 v USA. ^[26] V zemích Evropské Unie se podobná směrnice - 80/779/EEC - objevila až v roce 1980. Tato stanovila limitní hodnoty pro emise SO_2 a rozptýlené částice. Později následovaly limity pro Pb, NO_2 a O_3 a další. ^[28] Během uplynulé doby prošla technologie výroby katalyzátorů znatelným vývojem jak v automobilovém průmyslu, tak v kontrole emisí ze stacionárních zdrojů. Využívá se například v petrochemii a rafineriích, farmaceutické výrobě, tiskařském průmyslu, spalovnách komunálního odpadu a technologiích povrchových úprav. Dnešní systémy mohou dosahovat účinnosti až 99 % a vyšší při odbourávání polutantů. ^[26]

Ve srovnání s termickou oxidací je katalytická oxidace výhodnější. Např. při odbourávání HCN v termickém spalovači musí být udržována teplota 982°C při retenčním čase 1,5 sekundy pro dosažení 99% účinnosti. Pro dosažení stejné účinnosti katalytickým rozkladem je požadovaná teplota 250°C a retenční čas 0,24 sekundy. Rozklad polutantů spalováním je tedy energeticky náročnější a výroba spalovačů navíc vyžaduje robustnější materiály. Další výhodou katalytických systémů je také minimální produkce NO_2 vzhledem k nižším procesním teplotám, a CO, který je přímo oxidován na CO_2 . Za nevýhodu může být považována velikost katalytického systému. ^[26] Pro dostatečnou účinnost je totiž vyžadován velký aktivní povrch filtrů - v Liberecké spalovně Termizo má dioxinový filtr celkovou plochu 1800 m^2 . Schéma spalovače a katalytického systému je na obrázku 12.



Obr. 12: Schémata spalovače a katalytického systému, převzato z [40]

Proces katalytické oxidace se skládá z několika dílčích fází, vedoucích k rozštěpení vazby mezi uhlíky. Interakce molekuly uhlovodíku s kyslíkem na povrchu katalytického oxidu vede k sérii paralelních a po sobě jdoucích elementárních kroků, při kterých je vytěsněn vodík, na jeho místo je dosazen nukleofilní kyslík, elektrofilní kyslík reaguje s π -elektrony vazby mezi dvěma uhlíky, přičemž dochází k jejímu přerušení. Významnou podmnžinou selektivních oxidačních reakcí je homogenní přenos kyslíku z kyslíkového donoru na organický substrát, katalyzovaný přechodným kovem. Tato reakce může probíhat dvěma způsoby. V prvním dochází k heterolytické aktivaci a přenosu aktivovaného kyslíku, obvykle ve formě alkylhydroperoxidu, na substrát přes aktivní centrum kovu. Substrát je během toho přenosu obvykle spojen s přechodným kovem. Druhý způsob zahrnuje vytvoření meziproductu oxo-kovu, který poté přenáší kyslík na substrát. Příklady oxo-kovů jsou Mn, Cr, Os a Ru v jejich nejvyšším oxidačním stavu. Tento mechanismus zahrnuje také redoxní změnu na aktivním centru kovu. Mnoho kationtů přechodných kovů fixovaných v organické nebo anorganické homogenní matici je dostupných pro tento typ reakce přenosem atomu kyslíku z různých druhů oxidantů. Toto schéma je znázorněno na obrázku 13. ^[12]

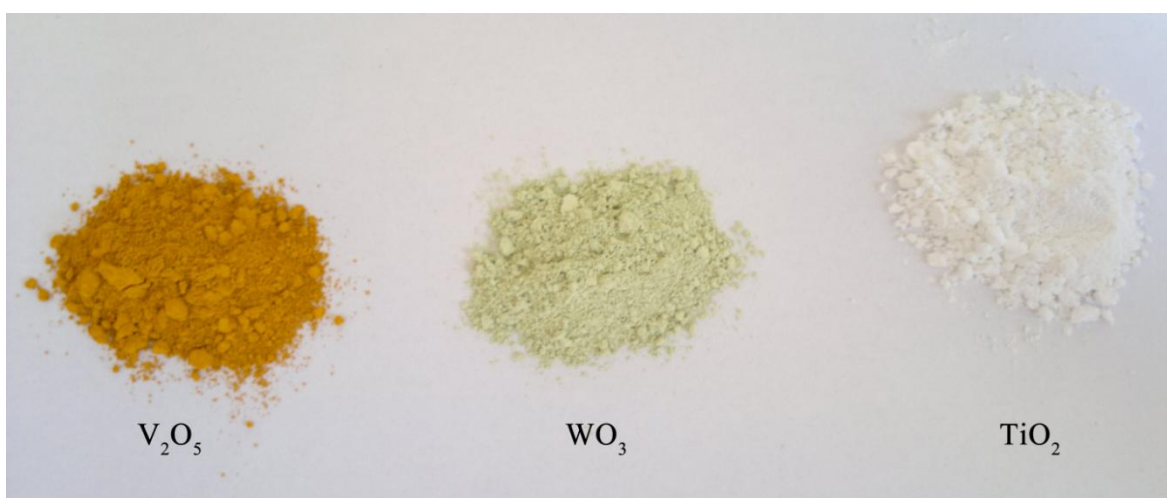


Obr. 13: Přenos kyslíkového atomu z kyslíkového donoru [12], převzato z [30]

Současné studie nasvědčují tomu, že oxidace chlorovaných látek s benzenovým jádrem katalyzovaná V_2O_5/TiO_2 probíhá následovně: Prvním krokem tohoto mechanismu je nukleofilní substituce vedoucí k vytvoření fenolátů na povrchu. Následkem toho je disociativní adsorbce chlorovaného benzenového jádra na oxid přechodného kovu prostřednictvím odštěpení chloru. Dichlorbenzeny mají dvě pozice pro tento nukleofilní atak, zatímco mono-chlorbenzen pouze jednu. Oxidace trichlorfenolu je ve srovnání s oxidací 1,2-dichlorbenzenu ještě rychlejší. To je připisováno rychlejší adsorpci a aktivaci trichlorfenolu na povrchu katalyzátoru skrz fenolovou skupinu. Přítomnost několika částečně oxidovaných produktů, například fenolátu nebo aldehydu adsorbovaných na povrchu katalyzátoru, i pokud reakce probíhá bez přístupu kyslíku naznačuje, že při jejich tvorbě hrají roli atomy kyslíku na povrchu. Prvotní adsorpci trichlorfenolu následuje série po sobě jdoucích oxidačních reakcí. Podobné sloučeniny na povrchu byly detekovány také během oxidace 1,2-dichlorbenzenu katalyzované pomocí V_2O_5 , což naznačuje, že po prvotní adsorpci probíhají obě reakce podobným mechanismem. Je zřejmé, že chlor hraje důležitou roli při aktivaci aromatického řetězce k nukleofilnímu ataku, což je prvním krokem katalytické oxidace aromatických látek. ^[10]

1.7.2. Katalyzátory na principu V_2O_5/WO_3-TiO_2

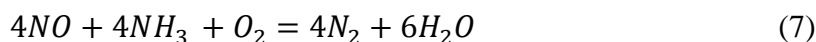
Oxid vanadičný je oranžovo-hnědá pevná látka, která při zahřátí reverzibilně odštěpuje kyslík, proto se používá jako oxidační činidlo v chemické výrobě. Oxid wolframový je žluto-zelená pevná látka, vykazující katalytické a fotokatalytické vlastnosti zejména pokud je ve formě nanokrystalů nebo nanoporézní struktury.^[39] Oxid titaničitý je bílá pevná látka, v přírodě se vyskytující ve třech minerálních krystalech - rutilu, anatasu a brookitu. Používá se jako bílý pigment a je významný také pro své fotokatalytické vlastnosti. V kompozitních katalyzátorech se využívá zejména anatas.^[10] Obrázek 14 zobrazuje V_2O_5 , WO_3 a TiO_2 použité v experimentální části této práce.



Obr. 14: Oxid vanadičný, oxid wolframový a oxid titaničitý

V uplynulých 10 letech se prokázalo, že katalytický systém Remedia™ od společnosti Gore využívající pro selektivní katalytickou redukci kombinaci katalytických látek V_2O_5 , WO_3 a TiO_2 s obsahem V_2O_5 a WO_3 menším než 8% dokáže odbourávat PCDD a PCDF a další semi-těkavé polutanty s účinností vyšší, než 99,9 %. Při výrobě tohoto filtračního materiálu je katalyzátor inkorporovaný do disperze PTFE. Po vysušení je disperze extrudována do tenké vrstvy a ta je následně roztahována a nasekána na tenká vlákna. Tato vlákna jsou poté metodou vpichování inkorporována do PTFE netkané textilie. V posledním kroku je na tuto textili laminována mikroporézní membrána.^[10,37]

Proces odbourávání dioxinů je kombinován s katalytickou redukcí oxidů dusíku, pro kterou byly katalyzátory na tomto principu původně navrženy. ^[10] Později bylo dokázáno, že jsou tyto systémy efektivní i při odbourávání PCDB a PCDF. ^[37] Katalytická redukce dusíku se řídí podle rovnice 7. ^[10]



Při typickém procesu je katalyzátor uložen na voštině nebo plechovém nosiči. Je uváděno, že aktivní místa při katalýze patří oxidu vanadu a wolfram slouží jako aktivátor a činidlo stabilizující strukturu. Mimoto WO₃ zvyšuje Bronstedovu kyselost povrchu a tím zvyšuje odolnost proti ataku SO₂. Při použití v tepelných elektrárnách je obsah V₂O₅ nižší než 1%, protože jeho vysoký obsah způsobuje oxidaci přítomného SO₂ na SO₃, což nakonec vede ke tvorbě sulfátů amonných, které mohou kondenzovat na katalyzátoru. Kvůli tomuto nízkému obsahu se proces provádí při teplotě 300 - 400 °C. V případě, kdy v plynu není přítomen SO₂, může být prováděna selektivní katalytická redukce s katalyzátory s obsahem V₂O₅ v rozmezí 5 - 10 % a při teplotě 150-300 °C. K rozkladu dioxinů dochází při teplotě 230 °C. ^[10]

V rámci studie ^[6] byl proveden test jedenácti katalyzátorů pro odbourávání NO_x a dioxinů od 8 výrobců. Katalyzátory byly založeny na směsi V₂O₅/WO₃-TiO₂ ve formě monolitů velikosti přibližně 2x2x20 cm. Jako modelové polutanty byly použity chlorethan, dichlormethan, trichlorethen, mono- a dichlorbenzen. Použité katalyzátory, viz tabulka 2, se projeví v průměru desetkrát aktivnější než katalyzátory na bázi Pt, Cr a Pd. ^[6]

Tab. 2: Katalyzátory testované ve studii [6]

Výrobce	Kód	Složení
BASF AG	(4-85) 29-1107-01-960	3 % V ₂ O ₅ , 7 % WO ₃ , 90 % TiO ₂
	(4-85) 36-0404-01-810	0,5 % V ₂ O ₅ , 9,5 % WO ₃ , 90 % TiO ₂
KWH	04-86	6,8 % V ₂ O ₅ , 4 % WO ₃ , 89,2 % TiO ₂
	ZERONOX	6 % V ₂ O ₅ , 4 % WO ₃ , 0,2 % Cr ₂ O ₃ , 89,8 % TiO ₂
SIEMENS	A	4 % V ₂ O ₅ , 7 % WO ₃ , 89 % TiO ₂
	B	2,4 % V ₂ O ₅ , 6,8 % WO ₃ , 90,6 % TiO ₂
	C	6 % V ₂ O ₅ , 8 % WO ₃ , 86 % TiO ₂
FRAUENTHAL (CERAM)	MN12	3 % V ₂ O ₅ , 97 % TiO ₂
Politecn. Di Milano	PM	0,48 % V ₂ O ₅ , 9 % WO ₃ , 90,52 % TiO ₂
CSIC-ICP	h-456	2 % V ₂ O ₅ , 1 % WO ₃ , 97 % TiO ₂
	h-457	4 % V ₂ O ₅ , 1 % WO ₃ , 95 % TiO ₂
Univ. Of Twente (NL)	V2O5/TiO2	4,5 % V ₂ O ₅ , 95,5 % TiO ₂
Techn. Univ. Of Wroclav (PL)	V2O5/SM1	8 % V ₂ O ₅ , 92 % TiO ₂ - SiO ₂

1.8. Metody charakterizace materiálů

1.8.1. Elektronová mikroskopie

Maximální zvětšení dosažitelné běžným optickým mikroskopem je přibližně tisícinásobné, protože rozlišovací schopnost mikroskopu je nepřímo úměrná vlnové délce použitého záření. V elektronové mikroskopii je paprsek viditelného světla o vlnové délce v řádech stovek nanometrů nahrazen paprskem urychlených elektronů s energiemi obvykle mezi 2 a 1000 keV, čemuž odpovídá vlnová délka 0,027 - 0,0009 nm. ^[36] Při interakci elektronového paprsku se vzorkem vzniká několik různých signálů, které se využívají pro vytvoření obrazu, ale i další analýze. Pokud je použitý vzorek velmi tenký, může paprsek elektronů projít skrz. Toho využívá transmisní elektronová mikroskopie - TEM. Skenovací elektronová mikroskopie - SEM - je méně náročná na přípravu vzorku, využívá signálů vznikajících při interakci elektronového paprsku s několika vrchními atomárními vrstvami vzorku.

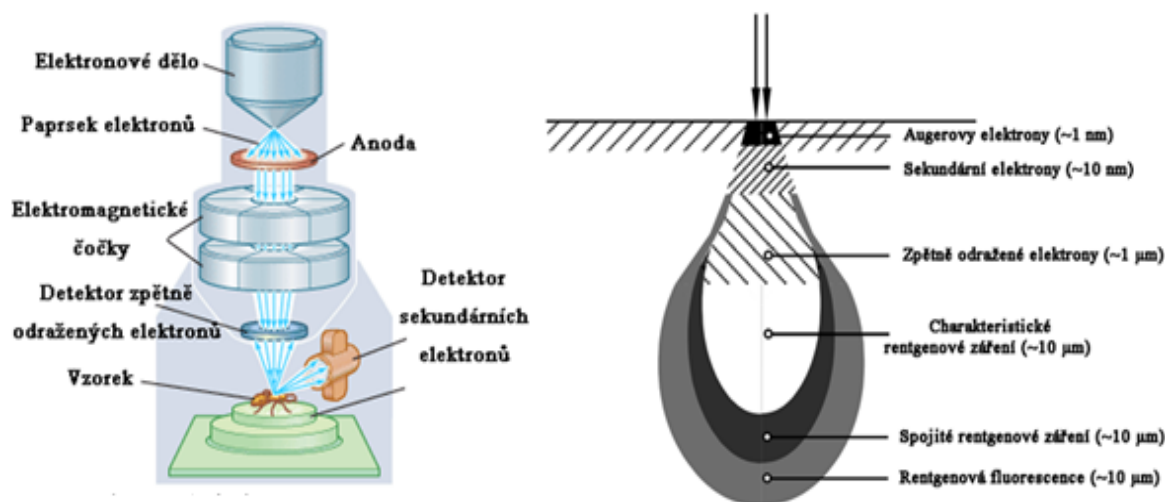
Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) může podat informace o povrchové topografii, krystalické struktuře, chemickém složení a elektrických vlastnostech vzorku do hloubky přibližně 1 μm . Mezi další výhody patří vysoká hloubka pole, maximální zvětšení až 1 000 000 krát a rychlá příprava vzorku pro analýzu, která obvykle znamená pouze naprášení zlaté vrstvičky na nevodivé vzorky. ^[36] Obrázek 15 vlevo zachycuje schéma skenovacího elektronového mikroskopu.

Zdrojem elektronů v elektronovém mikroskopu je elektronové dělo. Emitované elektrony mají obvykle energie od 2 do 40 keV. Běžně používané jsou tři typy elektronového děla - tenký wolframový drátek, který je nejlevnější a nejrozšířenější, krystal LaB6 a autoemisní tryska se studenou katodou. ^[36]

Emitované elektrony jsou systémem elektromagnetických čoček zaostřeny do jednoho bodu, který je systémem skenovacích cívek posouván přes zvolenou oblast vzorku. Elektrony pronikají do vzorku v objemu ve tvaru kapky, viz obrázek 15 vpravo, jejíž rozměry jsou ovlivněny energií elektronů, atomovými hmotnostmi látek ve vzorku a úhlem, pod kterým elektronový paprsek dopadá. Při interakci elektronů se vzorkem vznikají sekundární, zpětně odražené a Augerovy elektrony, rentgenové a někdy i viditelné

záření. Tyto částice jsou detekovány detektory v komoře se vzorkem a signál z těchto detektorů je přenášen do počítače. ^[36] Elektronové mikroskopy mohou být vybaveny detektorem pro energiově dispersní rentgenovou spektroskopii, zkráceně EDX, která poskytuje informaci o prvkovém složení analyzovaného vzorku. Když elektrony dopadají na atomy vzorku v mikroskopu, interagují s elektronovým obalem těchto vzorků. Při této interakci může dojít k vyražení elektronu z jeho energetické hladiny na jinou energetickou hladinu. Vzniklá vakance po takto vyraženém elektronu je následně zaplněna elektronem z vyšší energetické hladiny a dojde k vyzáření přebytečné energie ve formě rentgenového záření. Množství energie, která se takto vyzáří, závisí na zúčastněných hladinách a atomu prvku. Takto je možné určit prvkové složení analytu. ^[23]



Obr. 15: Schéma elektronového mikroskopu a interakční objem, převzato z [42,43]

1.8.2. Chromatografie

Chromatografie je fyzikální separační metoda. Mezinárodní unie pro čistou a užitnou chemii (IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry) ji přesně definuje takto: „Chromatografie je fyzikální metoda separace, ve které jsou separované složky rozděleny mezi dvěma fázemi, ze kterých je jedna stacionární - stacionární fáze, zatímco druhá - mobilní fáze se pohybuje v určitém směru“. ^[8,27] Jednotlivé chromatografické metody jsou nazvány podle stavu mobilní fáze. V plynové chromatografii (GC) je mobilní fází plyn, v kapalinové je to kapalina. Metody se dále dělí podle stavu stacionární fáze. Jestliže je stacionární fáze pevná a mobilní fáze plynná, jedná se o chromatografii plyn-pevná látka (GSC).

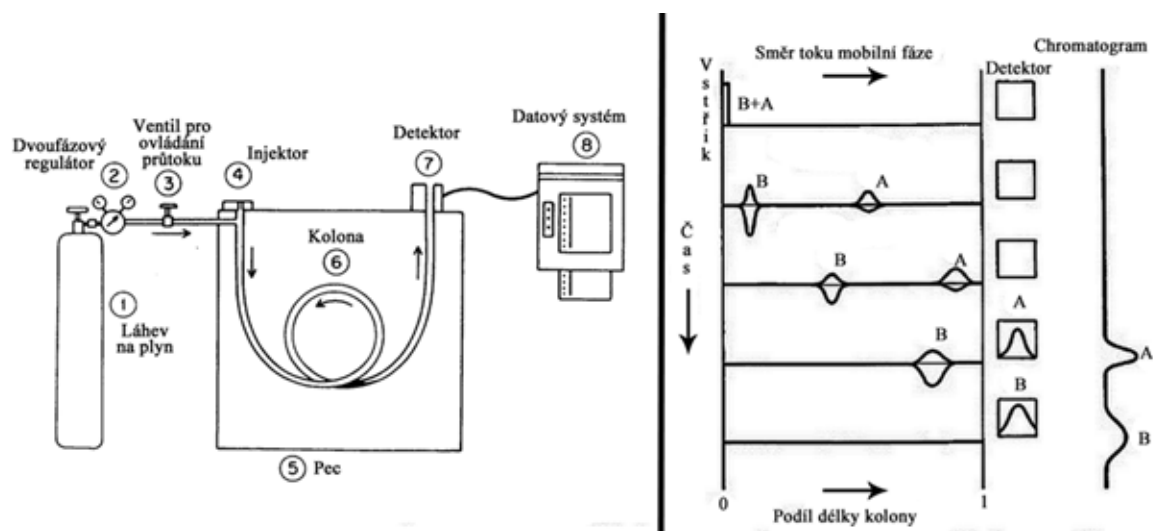
Plynová chromatografie

Mezi hlavní výhody plynové chromatografie patří rychlost analýzy, obvykle v řádu minut, vysoká účinnost a vysoké rozlišení, nenáročnost přípravy vzorku a malé provozní náklady. [27]

Schéma plynového chromatografu je znázorněno na obrázku 16 vlevo. Během procesu analýzy je vzorek nastříknut do injektoru, kde se po zahřátí odpaří a je nosným plynem unášen do kolony, kterou neustále nosný plyn proudí. Jednotlivé komponenty analyzované směsi se v závislosti na jejich distribuční konstantě pohybují kolonou různými rychlostmi a díky tomu dorazí k detektoru po různé době, která se nazývá retenční čas, viz obrázek 16 vpravo. Distribuční konstanta K_c je definována jako poměr koncentrace rozpuštěné látky A ve stacionární fázi $[A]_S$ a její koncentrace v mobilní fázi $[A]_M$, zapsaná rovnicí 8. [27]

$$K_c = \frac{[A]_S}{[A]_M} \quad (8)$$

Signál z detektoru je odeslán do datového systému, dnes obvykle do počítače, a vyhodnocen. Výstup z datového systému se nazývá chromatogram a zobrazuje závislost množství analitu, který dorazil do detektoru, na retenčním čase. [27]



Obr. 16: Vlevo - Schéma plynového chromatografu, převzato z [27],
vpravo - Princip chromatografie, převzato z [29]

2. Experimentální část

V experimentální části této práce byly připraveny vzorky katalytických filtrů určených pro filtraci horkých odpadních plynů s obsahem polutantů. Příprava kompozitních materiálů se skládala z několika navazujících technologických operací.

Prvním krokem přípravy vzorků je výroba polyimidových nanovláken a jejich imidizace, viz strany 45 a 46. Během přípravy vzorků se objevily problémy s použitými katalytickými látkami způsobené jejich velikostí. Před přípravou dalších vzorků bylo tedy nutné katalytické oxidy namlít, viz str. 48.

Pro imobilizaci částic katalyzátorů na PI nanovláknennou vrstvu byla použita metoda sol-gel spočívající v přípravě solu, jeho mísení s katalytickými látkami v různých koncentracích a jejich dispergaci pomocí ultrazvuku. Sol s dispergovanými částicemi katalyzátorů byl nanesen na nanovláknennou vrstvu. Nanovláknenná vrstva s imobilizovanými částicemi katalyzátorů byla tepelně fixována. Tyto kroky jsou popsány na str. 50 a dále.

Po imobilizaci částic na nanovláknena byla nanovláknenná vrstva umístěna do netkané teflonové textilie a metodou vpichování fixována, viz str. 53. Po tomto kroku byly vzorky hotové. Údaje o všech připravených vzorcích jsou shrnuty na str. 54.

U připravených materiálů bylo provedeno měření prodyšnosti. Průběh měření a jeho výsledky jsou uvedeny na str. 64. Rovnoměrnost nánosu částic byla ověřena pomocí elektronové mikroskopie. Snímky ze SEM spolu s komentáři jsou uvedeny na str. 57 a dále. Prvkové složení připravených vzorků bylo určeno pomocí EDX analýzy provedené společností ELMARCO s.r.o. Výsledky jsou uvedeny na str. 60 a dále. Účinnost katalýzy byla testována metodou plynové chromatografie, jako modelový polutant byl použit chlorbenzen. Výsledky a grafy získané touto metodou jsou uvedeny na str. 66 a dále.

Porovnání prvkového složení vzorků a jejich katalytické vlastnosti jsou uvedeny ve vlastní kapitole na straně 68. Všechny výsledky a závěry z experimentální části práce jsou shrnuty a diskutovány na straně 69 a dále.

2.1. Použité chemikálie a přístrojová technika

V úvodu experimentální části jsou uvedeny veškeré použité chemikálie a přístrojová technika použitá při přípravě vzorků a jejich následné charakterizaci. Použité katalytické látky jsou uvedeny v tabulce 3, chemikálie použité pro přípravu solů jsou uvedeny v tabulce 4 a použitá přístrojová technika je shrnuta v tabulce 5.

Tab. 3: Použité katalytické látky

Sloučenina	Výrobce	Dodavatel	Velikost částic [nm]	Čistota [%]	Molární hm. [g/mol]	Katalogové č.
TiO ₂	Sigma-Aldrich	Riedel-De Haën	~ 21	≥99,5	79,87	718467
V ₂ O ₅	Sigma-Aldrich	Riedel-De Haën	Neuvedena	≥99,6	181,88	204851
WO ₃	Sigma-Aldrich	Riedel-De Haën	<100	Neuvedena	231,84	550086

Tab. 4: Chemikálie pro přípravu solů

Sloučenina	Výrobce	Dodavatel	Koncentrace	Molární hm. [g/mol]	Katalogové č.
IPTI	Sigma-Aldrich	Riedel-De Haën	97 %	284,22	STBC6261V
IPA	Lach-Ner	Lach-Ner	99,5 %	60,10	20037-AT0
HCl	Lach-Ner	Lach-Ner	35 %	36,46	10033-A35

Tab. 5: Použitá přístrojová technika

Přístroj	Název	Výrobce
Plynový chromatograf	CP-3800	Varian
Hmotnostní spektrometr	Saturn 2200	Varian
Elektronový mikroskop	VEGA TS 5130	Tescan
Naprašovací zařízení	FL 9496	Balzers Union
Elektronový mikroskop s EDX detektorem	NanoSEM	Nova
Laboratorní pec 1	LH	LAC
Laboratorní pec 2	N40/ER	Nabertherm
Laboratorní váhy	ABJ 220-4M	Kern & Sohn GmbH
Ultrazvukový dispergátor	SONOPULS	Bandelin electronic
Kryogenní mlýn	CryoMill	Retsch
Elektromagnetické míchadlo	MR Hei-Standard	Heidolph Instruments
Zařízení pro měření prodyšnosti	FF-12/A	Metefem

2.2. Příprava nanovláken

Použitá polyimidová vlákna byla připravena elektrostatickým zvlákňováním pomocí technologie Nanospider™. Ke zvlákňování byl použit 22% roztok kyseliny polyamové v dimethylformamidu. Mezi elektrodami bylo udržováno napětí 56 kV a vzdálenost mezi elektrodami byla nastavena na 180 mm. Jako substrát byl použit polypropylenový spunbond o plošné hmotnosti 16 g/m² s antistatickou úpravou.

Manipulace s vlákny připravenými pro první vzorky byla obtížná. Před provedením imidizace je nutno vláknennou vrstvu sejmut z substrátu. Vlivem nestability při zvlákňování se ale na substrát dostávají kapičky výchozího roztoku, které nanovláknennou vrstvu bodově přilepí k substrátu. V těchto bodech poté docházelo k natrhávání vrstvy, což umožnilo sloupávání celistvých vrstev o malých rozměrech, řádově v desítkách cm². Při nanášení solu na takto malé vrstvy docházelo k jejich odprašování spolu se solem.

Pro snadnější manipulaci s vlákny a nanášení solu bylo proto nutné provést zvlákňování dvakrát na tentýž substrát pro vytvoření silnější vrstvy nanovláken. Další možností pro vytvoření silnější vrstvy je nastavení menší rychlosti pohybu substrátu během zvlákňování. S použitím silnější vrstvy k problémům uvedeným výše nedochází. Na obrázku 17 vidíme nanovláknenné vrstvy o přibližných rozměrech 25x40 cm připravené k imidizaci. Snímek z elektronového mikroskopu zachycující připravená vlákna je uveden dále v této práci, viz obrázek 30 vlevo.



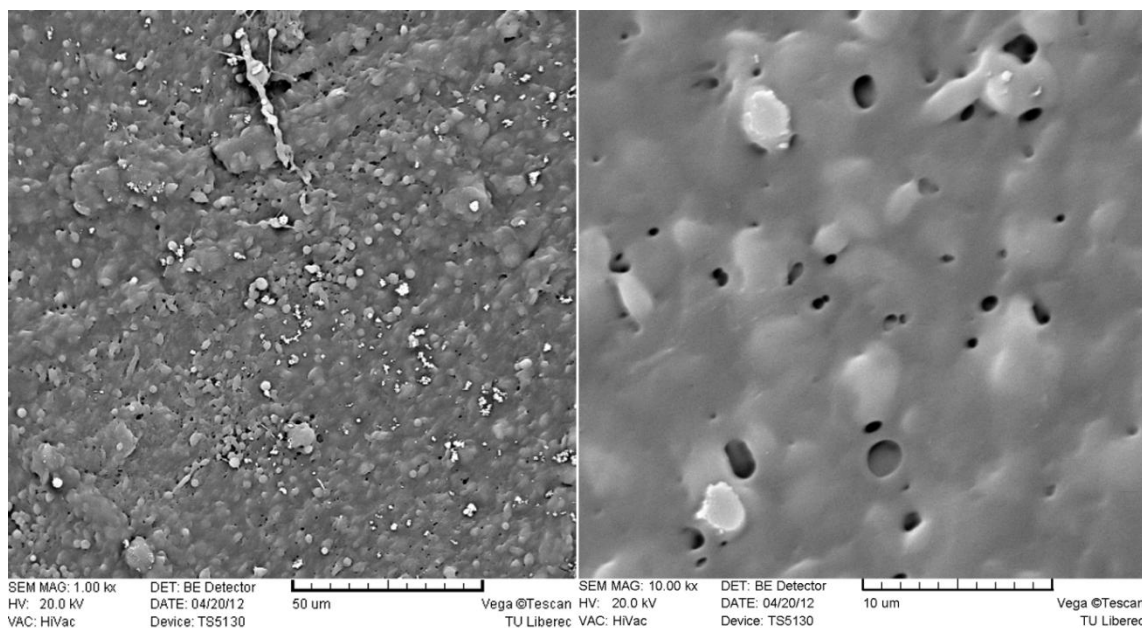
Obr. 17: Nanovláknna na hliníkové folii

2.3. Imidizace

Připravená nanovlákná kyseliny polyamové (dále jen PAA) je nutno před nanášením solu imidizovat. Nejprve byla vlákna balena do hliníkové folie, která byla děrovaná pro lepší přístup horkého vzduchu k vláknům. Tento postup se neosvědčil, protože se imidizovaná vláknenná vrstva při vyndávání zachytávala za kraje otvorů a trhala. Dále byla testována imidizace nanovláknenné vrstvy přímo v teflonové tkanině. Tato metodika se rovněž neosvědčila, protože během procesu imidizace docházelo k destrukci nanovláknenné vrstvy a tvorbě porézní membrány - viz obrázek 18 a snímek z elektronového mikroskopu na obrázku 19.



Obr. 18: Vlákná znehodnocená imidizací v teflonové tkanině



Obr. 19: Slinutí nanovláknenné vrstvy při překročení teploty imidizace

Poškození nanovláknenné vrstvy bylo patrně způsobeno uvolněním chemické apretace z teflonové vpichované vrstvy za vysoké teploty. V technologii vpichování jsou běžně používané apretace pro snížení povrchového náboje vláken. Tento závěr je významný pro potenciální průmyslovou aplikaci technologie, při které by bylo ideální použít PTFE textilií jako substrát přímo při zvlákňování. Tím by se odstranila nutnost manuálního přenosu vláken na jiný substrát před provedením imidizace. Problém by bylo pravděpodobně možné odstranit použitím PTFE textilie bez apretace nebo odstraněním apretace z PTFE před nanášením vláken.

Aktuálně nejvhodnější metodikou imidizace PAA nanovláknenné vrstvy je na základě experimentálních závěrů použití překládané hliníkové fólie. Tím je samozřejmě technologicky omezena možnost kontinuální výroby materiálu, ale vzhledem k požadavkům na rozměry laboratorních vzorků, přibližně 100 cm², je tato metodika dostačující. Obrázek 17 zachycuje nanovláknena na folii před překládáním.

Po sendvičovém uspořádání nanovláknenných vrstev mezi hliníkové fólie byly vzorky podrobeny teplotnímu programu v laboratorní peci. Použitý teplotní program je optimalizován pro imidizaci velkých vzorků. Z tohoto důvodu jsou použity dlouhé doby zdržení tak, aby mohlo dojít k požadovaným chemickým změnám v celém objemu materiálu. Jednotlivé kroky teplotního programu jsou uvedeny v tabulce 6.

Tab. 6: Teplotní program pro imidizaci vláken

1.Krok	Vzrůst teploty na 70°C během 10 minut	5. Krok	Vzrůst na 200 °C během 30 minut
2. Krok	Výdrž na 70 °C po dobu 2 hodin	6. Krok	Výdrž na 200 °C po dobu 2 hodin
3. Krok	Vzrůst na 100 °C během 10 minut	7. Krok	Vzrůst na 250 °C během 20 minut
4. Krok	Výdrž na 100 °C po dobu 1 hodiny	8. Krok	Výdrž na 250 °C po dobu 12 hodin

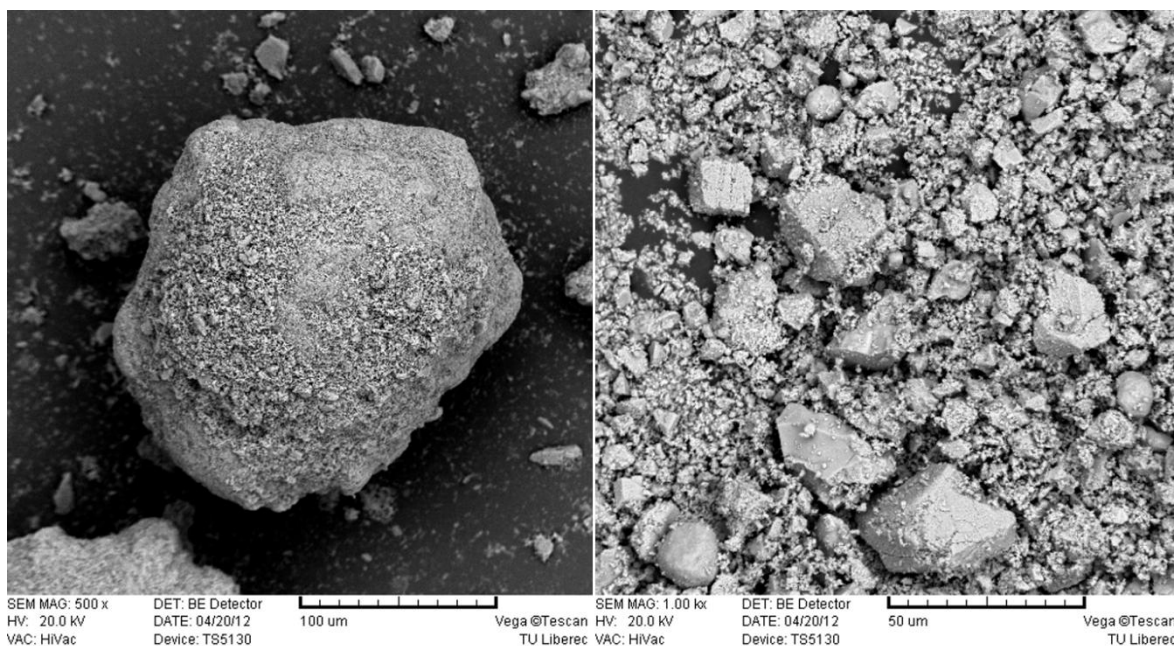
Lze předpokládat, že pro imidizaci nanovláknenných vrstev bude dostačující časově méně náročný proces. Pro přípravu dalších vzorků lze doporučit testování stavu imidizace vláken podrobených kratšímu programu, zejména v případě dlouhých výdrží na teplotách 100 °C a 250 °C. Testování stavu imidizace by bylo možno snadno provést například nakápnutím HCl o nízké koncentraci na vláknennou vrstvu. Imidizovaná vlákna by měla působení kyseliny odolat, zatímco neimidizovaná vlákna se rozpustí. Elegantnější metodou testování stavu imidizace vláken je využití infračervené spektroskopie. Informace o tomto procesu je možno najít v disertační práci [31].

2.4. Mletí částic katalytických oxidů

Při přípravě prvních vzorků se ukázalo, že oxid vanadičný ve formě dodané výrobcem obsahoval příliš velké částice, které při zavedení do solu a následné dispergaci rychle sedimentovaly u dna roztoku. Rozdílné koncentrace v objemu roztoku by mohly následně vést k rozdílu mezi vypočtenou koncentrací katalyzátorů a její reálnou hodnotou ve vzorcích. Z tohoto důvodu byly částice oxidu vanadičného a oxidu wolframového podrobeny mletí.

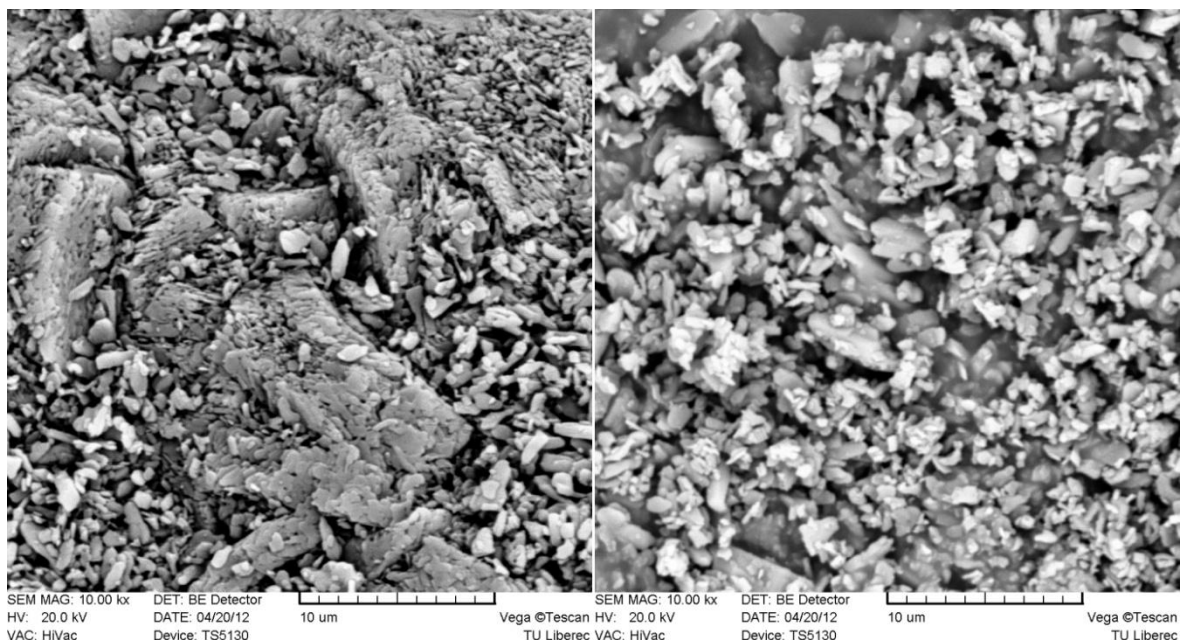
Pro mletí byl použit kryogenní mlýn Cryomill, nastavený na frekvenci 250 Hz. Mletí jednotlivých oxidů bylo prováděno po malých množstvích po dobu dvou minut. Přestože tento mlýn umožňuje podchlazení vzorků pomocí tekutého dusíku před mletím, nebyla tato funkce využita.

Následně byly používané oxidy podrobeny analýze na elektronovém mikroskopu, která prokázala, že ani částice WO_3 zcela neodpovídají údajům uváděným výrobcem. Ačkoliv měl být v dodané formě tvořen částicemi o rozměrech menších než 100 nm, objevují se v něm i částice řádově větší. V_2O_5 obsahoval aglomeráty částic o celkové velikosti v řádu desítek až stovek μm . Snímek z elektronového mikroskopu na obrázku 20 zachycuje V_2O_5 před mletím a WO_3 po mletí. Protože při přípravě vzorků nedocházelo s WO_3 ke stejným problémům jako s V_2O_5 , nebyly pořízeny jeho snímky před mletím. Lze předpokládat, že během dispergace ultrazvukem došlo k rozložení aglomerátů WO_3 .



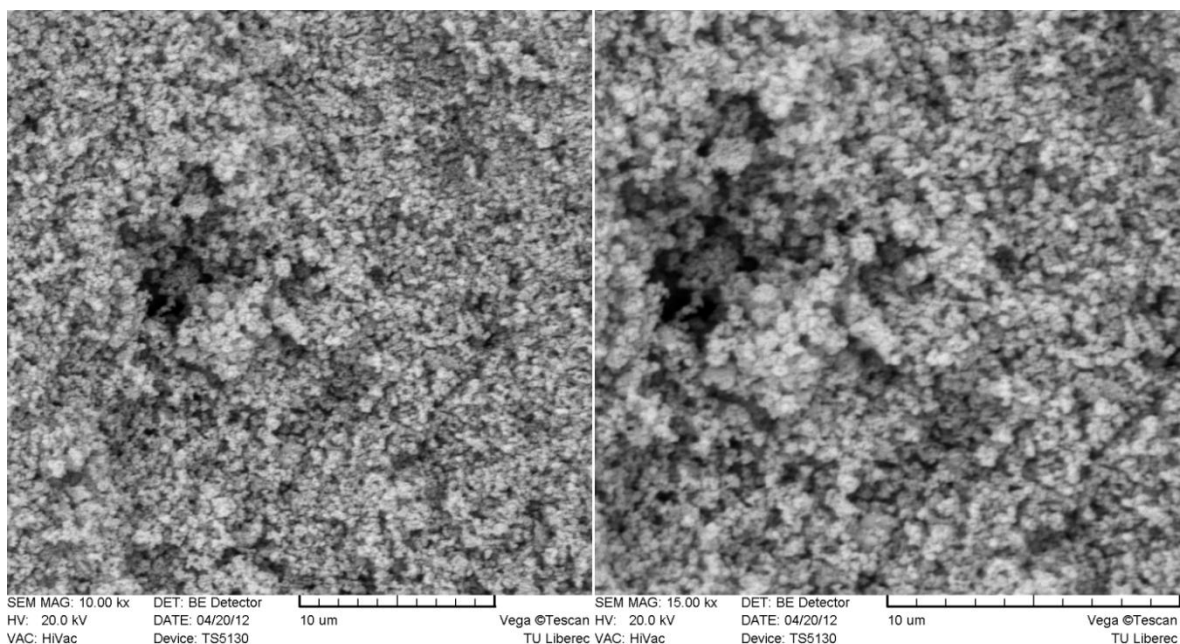
Obr. 20: Vlevo - Aglomerát částic V_2O_5 před mletím, vpravo - WO_3 po mletí

Snímky ze SEM na obrázku 21. zachycují oxid vanadičný před mletím a po něm. Na snímku vlevo jsou patrné aglomeráty částic s rozměry v desítkách μm , které po mletí nebyly pozorovány. Během mletí tedy došlo k rozložení těchto aglomerátů na částice o rozměru v řádech jednotek až desítek μm .



Obr. 21: Vlevo - použitý oxid vanadičný před mletím, vpravo - po mletí

Oxid titaničitý v dodané formě měl být tvořen částicemi o velikosti menší než 25 nm. Podle snímků z SEM na obrázku 22 nejlépe odpovídal údajům uváděným výrobcem.



Obr. 22: SEM snímek ilustrující velikost částic použitého oxidu titaničitého

2.5. Imobilizace částic na nanovláknennou vrstvu

Pro nanášení částic na nanovláknennou vrstvu byly v předchozím výzkumu na TUL na TUL testovány různé metody, např. přímá disperze částic v roztoku PAA před zvlákněním nebo sprejování vodného roztoku. Pro tuto práci byla zvolena metoda povlakování pomocí titaničitého solu, která se podle předchozích výsledků projevila jako nejefektivnější. Směs katalyzátorů byla rozptýlena v solu s označením „Ti51“, který obsahuje 4,02 g sušiny/100 g solu, resp. 3,27 g sušiny/100 ml solu bez přidaných nanočástic.

Při přípravě solu v množství 50 ml bylo nejprve odměřeno 46,5 ml IPA a přibližně 10 ml odlito do 25 ml skleněné kádinky, zbytek do 100 ml PE kádinky. Do obou kádinek bylo vloženo poteflonované míchadélko. Do IPA ve skleněné kádince bylo odpipetováno 0,35 ml 36 % HCl a 0,125 ml deionizované vody. Roztok byl dostatečně promíchán na elektromagnetickém míchadle. Do PE kádinky s IPA byly za míchání přidány 3 ml IPTI. Následně byl za intenzivního míchání přidán pomalu roztok HCl a vody v IPA ze skleněné kádinky do PE kádinky s IPTI v IPA. Vzniklý sol byl poté překryt sklíčkem a po dobu 15 minut míchán na elektromagnetickém míchadle. 50 ml solu postačí při vhodné metodě nanášení pro pokrytí tří vzorků o rozměrech 15x15 cm. Připravený sol bez nanočástic a soly s nanočásticemi pro vzorky 7, 8 a 9 jsou zachyceny na obrázku 23.



Obr. 23: Sol s nanočásticemi pro vzorky 7, 8 a 9 a sol bez nanočástic

Před zavedením katalyzátorů do solu bylo odměřeno potřebné množství solu závislé na velikosti připravovaného vzorku. Odměřený sol byl zvážen a v závislosti na jeho hmotnosti byly vypočteny potřebné navážky katalyzátorů tak, aby byla výsledná koncentrace katalyzátorů v roztoku 10%, resp. 20% pro vzorek 2 a 8% pro vzorky 4 a 7. Byly připraveny vzorky s různými poměry koncentrací katalyzátorů pro pozdější vyhodnocení katalytické aktivity a určení optimální koncentrace. Před samotným nástřikem byly katalytické částice v roztoku dispergovány po dobu 2 minut pomocí ultrazvukového dispergátoru s intenzitou 80 % maximálního výkonu, viz obrázek 24.



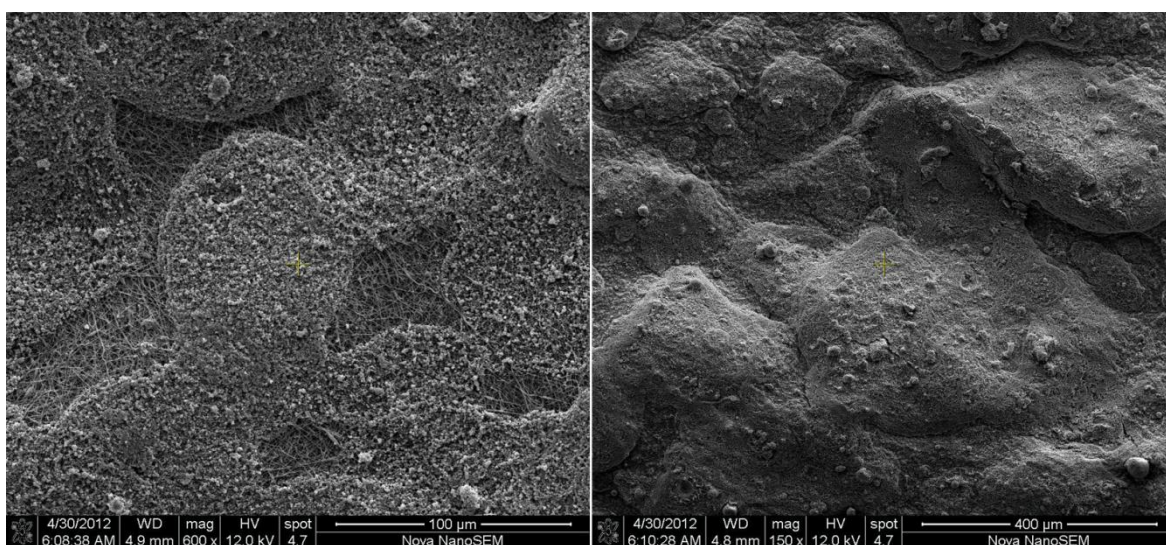
Obr. 24: Dispergace pomocí ultrazvuku

Nástřik byl co nejrovnoměrněji prováděn ručním mechanickým rozprašovačem na jednu stranu nanovlákněné vrstvy. Vrstva po nástřiku je zachycena na obrázku 25. Tato metoda je pouze laboratorní a není vhodná pro průmyslovou aplikaci pro svoji časovou náročnost a zejména protože nedokáže zaručit dostatečně rovnoměrné pokrytí substrátu.



Obr. 25: Nanovlákněná vrstva na teflonové textílii po nástřiku

Nerovnosti v nanesené vrstvě jsou zobrazeny na snímku ze SEM na obrázku 26. Tyto nerovnosti jsou způsobené nedokonalou metodou nanášení. Na levém snímku jsou viditelné mezery v nanesené vrstvě odhalující nepokrytá nanovlákná. Na snímku vpravo je vrstva o nerovnoměrné tloušťce. Rovnoměrné pokrytí také přímo souvisí s konstantní plošnou hmotností nánosu na nanovláknenné vrstvě. Protože nebylo v průběhu práce možné s uspokojivou přesností určovat plošnou hmotnost nanášené vrstvy, byla určována pouze orientační hmotnost naneseného solu. Hmotnosti solů s katalytickými látkami, které byly na nanovlákná naneseny, jsou uvedeny dále v této práci v tabulce 7. Nános by bylo vhodné provádět sprejovacím systémem s definovatelnou plošnou hmotností nánosu.



Obr. 26: Nerovnoměrnost nánosu na vzorku 4 - vlevo a vzorku 5 - vpravo

Imobilizace částic na nanovláknenné vrstvě je zakončena hodinovým vysoušením solu v laboratorní peci při teplotě 180 °C během kterého dojde k postupnému odpaření rozpouštědel použitých pro přípravu solu a reakci se vzdušnou vlhkostí z okolního prostředí.

2.6. Kompletace sendvičového materiálu metodou vpichování

Po imobilizaci částic na nanovláknennou vrstvu byla tato vrstva metodou vpichování inkorporována do PTFE netkané textilie. Vpichování bylo prováděno při frekvenci 200 zdvihů jehel za minutu, hustotou 1200 jehel na m^2 a odtahové rychlosti 1 metr za minutu. Z těchto parametrů je možné vypočítat hustotu vpichu udávající počet vpichů na m^2 podle vzorce 9.

$$H = \frac{h \cdot f \cdot n}{v} [1 \cdot m^{-2}] , \quad (9)$$

kde h je hustota jehel, f je frekvence zdvihu, n je počet průchodů a v je odtahová rychlost

Nejprve byly k sobě vpichovány dvě vrstvy PTFE textilie označené „clean side“, která není vyztužena mřížkou ze skelných vláken. Vpichování těchto 2 vrstev bylo provedeno dvakrát, z každé strany jednou. Pro použití dvou vrstev bylo rozhodnuto na základě předchozího výzkumu na TUL, který prokázal, že použití dvou vrstev PTFE lépe fixuje nanovláknennou vrstvu a zabraňuje jejímu odnášení s proudícím plynem při aplikaci. Na tuto dvouvrstvu byla poté rovnoměrně rozložena nanovláknna s imobilizovanými částicemi a následně překryta PTFE vyztuženým mřížkou ze skelných vláken. Takto sendvičově uspořádaná struktura byla znovu dvakrát navpichována. Proces vpichování je zachycen na obrázku 27. Modrá textilie na snímku je PP spunbond použitý jako naváděcí textilie.



Obr. 27: Inkorporace vláknenné vrstvy do PTFE metodou vpichování

S využitím rovnice 9 byla určena hustota vpichu $H = 960\,000/m^2$ pro celý vzorek a $H = 480\,000/m^2$ pro nanovláknennou vrstvu. Vpichováním byly jednotlivé vrstvy vzájemně propojeny v jeden kompaktní celek. Obrázek 28 zachycuje detail vzorku 8 v jeho finální podobě po vpichování. Pro pořízení fotografie byl vzorek ze zadní strany prosvícen tak, aby byla zřetelná nanovláknenná vrstva. Rozhraní, kde tato vrstva končí je zřetelné na levé straně snímku.



Obr. 28: Vzorek 8 po dokončení přípravy

2.7. Připravené vzorky

Během této práce bylo připraveno celkem 11 vzorků postupem uvedeným v kapitolách výše. Byly testovány různé koncentrace katalytických oxidů pro pozdější vyhodnocení jejich katalytické aktivity. Koncentrace použité u všech vzorků jsou shrnuty v tabulce 7. Chyba v procentuální koncentraci vzniklá nepřesností navážek se pohybuje v řádu jednotek desetin procent, a proto je možné ji zanedbat.

Při přípravě vzorků č. 3 a č. 4 došlo k problémům během vysoušení nanoseného solu na nanovláknennou vrstvu. K tomuto účelu byla použita laboratorní pec N40/ER, u které i přes správné nastavení teploty na 180 °C došlo k zahřátí na vyšší teplotu, což vedlo k destrukci nanovláknenné vrstvy. U nanovláken pro vzorek 3 došlo k poškození v takovém rozsahu, že nebylo možné vytvořit dostatečně rozměrnou vrstvu pro vpichování, vzorek 4 byl navpichován i přesto, že nanovláknenná vrstva byla poškozená a vizuálně značně tmavší než vrstvy pro ostatní vzorky, viz obrázek 29. Vzorky č. 7 a 8 mají proto stejné koncentrace katalyzátorů.



Obr. 29: Vzorek 4 poškozený během vysoušení solu

Pro vzorky 5X a 6X byly použity stejné koncentrace katalyzátorů jako pro vzorky 5 a 6, ale nástřik byl proveden pouze na netkanou PTFE textilií. Autor předpokládá, že při pozdějším testování takto připravených vzorků ve spalovně Termizo bude docházet k postupnému snižování katalytické aktivity vlivem postupného odnášení katalyzátorů s proudícím plynem. Díky nízkému povrchovému napětí mají teflonová vlákna velmi nízkou přilnavost a lze proto předpokládat nedostatečnou adhezi solu s katalytickými částicemi.

Příprava všech ostatních vzorků proběhla bez problémů, vzorky 7 - 9, pro jejichž přípravu byla použita silnější nanovláknenná vrstva a namleté katalytické látky, lze vzhledem k procesu přípravy považovat za nejdokonalejší. Údaje o všech připravených vzorcích jsou shrnuty v tabulce 7.

Tab. 7: Připravené vzorky

Vzorek	Koncentrace [%]			Vypočtené navážky[g]			Reálné navážky [g]			m solu [g]	Nástřik [g]	TiO ₂ ze solu [g]
	V ₂ O ₅	WO ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	WO ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	WO ₃	TiO ₂			
1	5	5	90	0,125	0,125	2,250	0,124	0,128	2,249	25,012	8,815	0,354
2	10	10	80	0,250	0,250	2,000	0,251	0,248	2,006	24,981	5,617	0,226
3	3	7	90	0,055	0,129	1,661	0,057	0,129	1,661	18,460	4,892	0,196
4	8	0	92	0,165	0,000	1,892	0,164	0,000	1,893	20,570	5,241	0,210
5	7	3	90	0,077	0,033	0,099	0,076	0,034	0,988	10,949	5,330	0,214
5x	7	3	90	0,077	0,033	0,099	0,076	0,034	0,988	10,949	5,710	0,230
6	5	5	90	0,061	0,061	1,092	0,060	0,062	0,988	12,137	3,350	0,135
6x	5	5	90	0,061	0,061	1,092	0,060	0,062	0,988	12,137	4,500	0,181
7	8	0	92	0,113	0,000	1,302	0,116	0,000	1,303	14,162	2,260	0,091
8	3	7	90	0,041	0,096	1,234	0,040	0,097	1,219	13,710	1,798	0,072
9	4	6	90	0,041	0,061	0,918	0,041	0,063	0,911	10,200	2,107	0,085

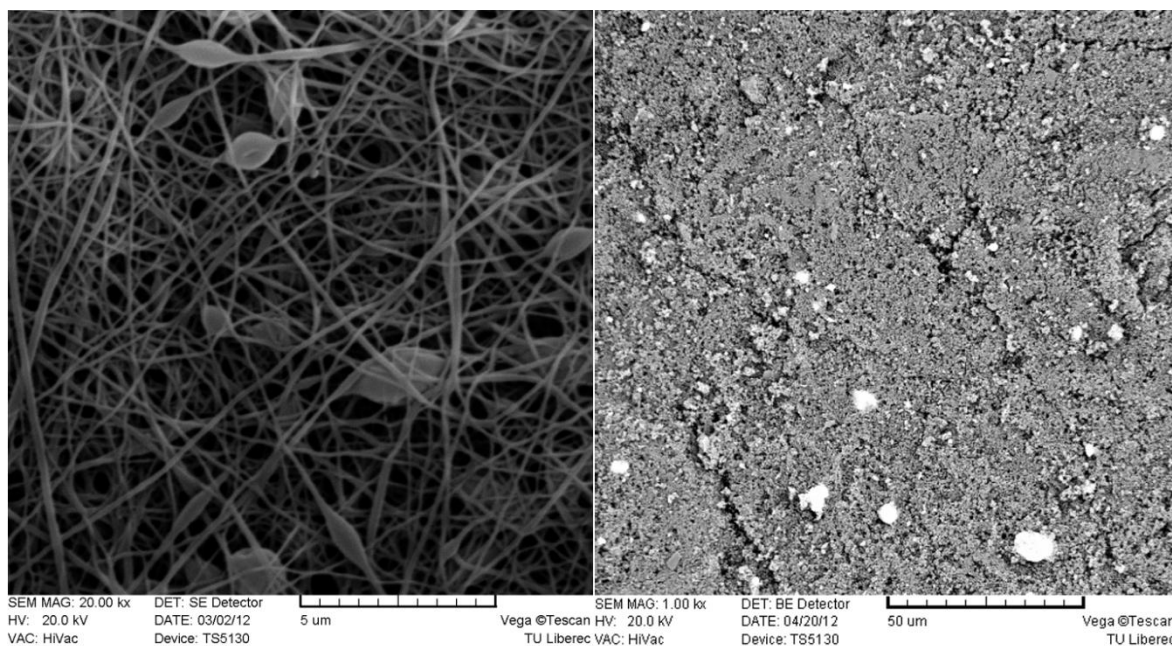
2.8. Charakterizace připravených materiálů

U připravených vzorků nanovlákných vrstev s imobilizovanými částicemi katalytických látek byla nejprve hodnocena morfologie materiálu pomocí elektronové mikroskopie a bylo provedeno stanovení prvkového složení pomocí EDX analýzy. Po analýze vlastní funkční složky kompozitního filtračního materiálu byly nanovlákné vrstvy s imobilizovanými anorganickými částicemi s nosnou metodou vpichování spojeny s netkanou PTFE textilií zajišťující mechanickou odolnost výsledného kompozitního materiálu. U těchto finálních vzorků bylo provedeno měření prodyšnosti a měření katalytické efektivity pomocí plynové chromatografie.

2.8.1. Charakterizace morfologie vzorků metodou SEM

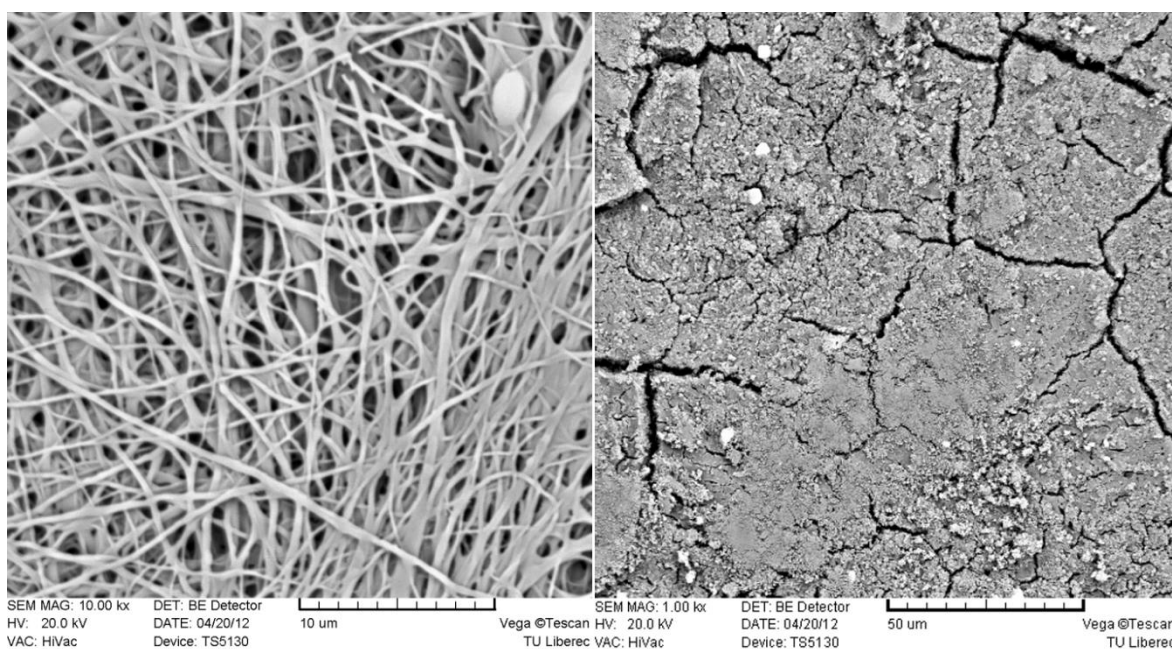
Před analýzou pomocí elektronové mikroskopie byla na povrch vzorků nenesena tenká vrstva zlata pomocí vakuového naprašovacího zařízení, aby bylo dosaženo dostatečné vodivosti povrchu materiálů a tedy odvedení dopadajících elektronů. Nános zlaté vrstvy probíhal při tlaku 10 Pa a proudu 45 mA po dobu 2 minut. Vzhledem k rozsahovým možnostem BP jsou ve vlastním textu práce uvedeny pouze nejvíce relevantní snímky, nezbytné k objasnění postupu a výsledků experimentů, ostatní snímky jsou souhrnně uvedeny v příloze. Není-li uvedeno jinak pochází snímky z mikroskopu Tescan VEGA. Analýza pomocí SEM poukázala na nerovnoměrnost nánosů katalytické vrstvy u některých vzorků a prokázala vznik defektů při nedodržení teploty během vysoušení vzorků.

Vzorek 1 je zachycen na snímcích z elektronového mikroskopu na obrázku 30 na následující stránce. Snímek byl pořízen z obou stran nanovlákné vrstvy, tzn. ze strany s nanesenými katalyzátory i ze strany, na kterou se katalyzátory nenanášely. Na levé straně jsou viditelná pouze nanovlákná, sol s nanočásticemi tedy při nanášení neproniká skrz nanovláknou vrstvu. Na pravé straně je vidět rovnoměrné rozložení nanesených částic.



Obr. 30: Vzorek 1, vlevo - rubová strana vpravo - lícová strana

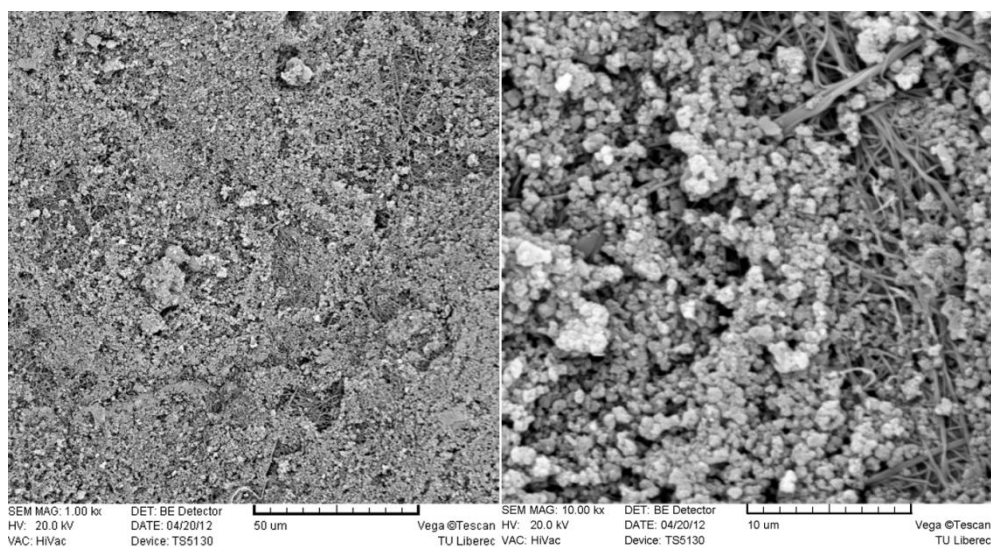
Pro vysoušení solu na nanovlákněné vrstvě pro vzorek 3 byla použita laboratorní pec N40/ER. I přes správné nastavení pece na teplotu 180 °C, musela teplota v peci tuto hodnotu výrazně přesáhnout, protože došlo lokálně ke spálení PTFE textilie, ve které byla nanovlákněná vrstva uložena, přičemž tato textilie odolává teplotám 260 °C. Vlivem působení vysoké teploty došlo k poškození nanovlákněné vrstvy, viditelné v pravém horním rohu rubové strany vzorku na obrázku 31. Ve vrstvě katalyzátorů došlo k vytvoření trhlin, viz obrázek 31 vpravo.



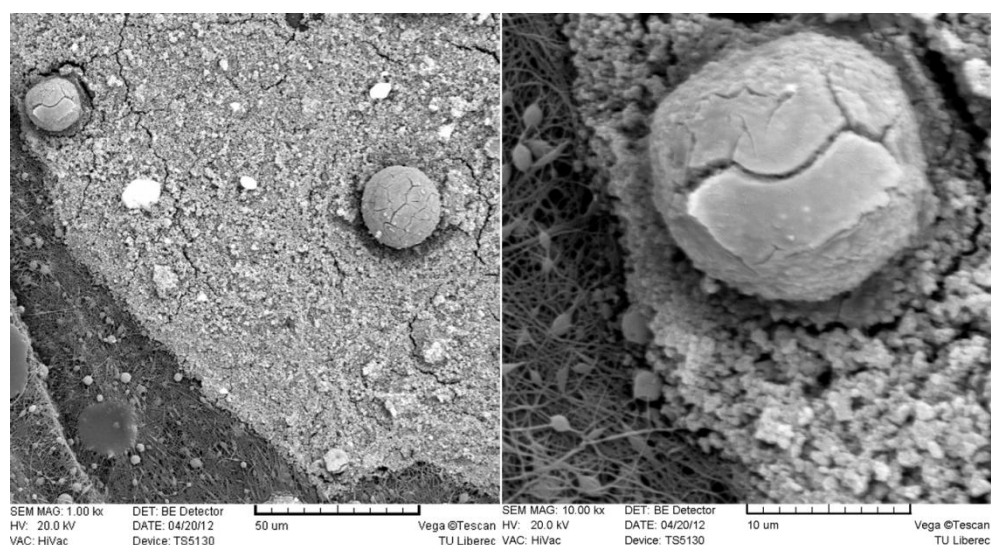
Obr. 31: Vzorek 3, vlevo - rubová strana vpravo - lícová strana

Obrázek 32 zachycuje snímky vzorku 4. Snímek vlevo byl pořízen s tisícínásobným zvětšením a je na něm patrné relativně rovnoměrné rozložení katalyzátorů i nanovláknenná vrstva, která je podporuje. Na snímku vpravo je detail téhož vzorku pořízený při desetitisícínásobném zvětšení. Je možné pozorovat malou hloubku, do které se katalytické částice v nanovláknenné vrstvě dostávají.

Při analýze vzorku 6 pomocí SEM byly pozorovány zvláštní kulovité útvary, zřetelné na obrázku 33, jejichž původ se na základě srovnání se snímky použitých katalyzátorů nepodařilo určit. Snímky byly pořízeny na rozhraní nánosu a nanovláknenné vrstvy. Podle velikosti kulovitých útvarů a měřítku u snímků lze odhadnout tloušťku nánosu katalyzátorů na několik μm .

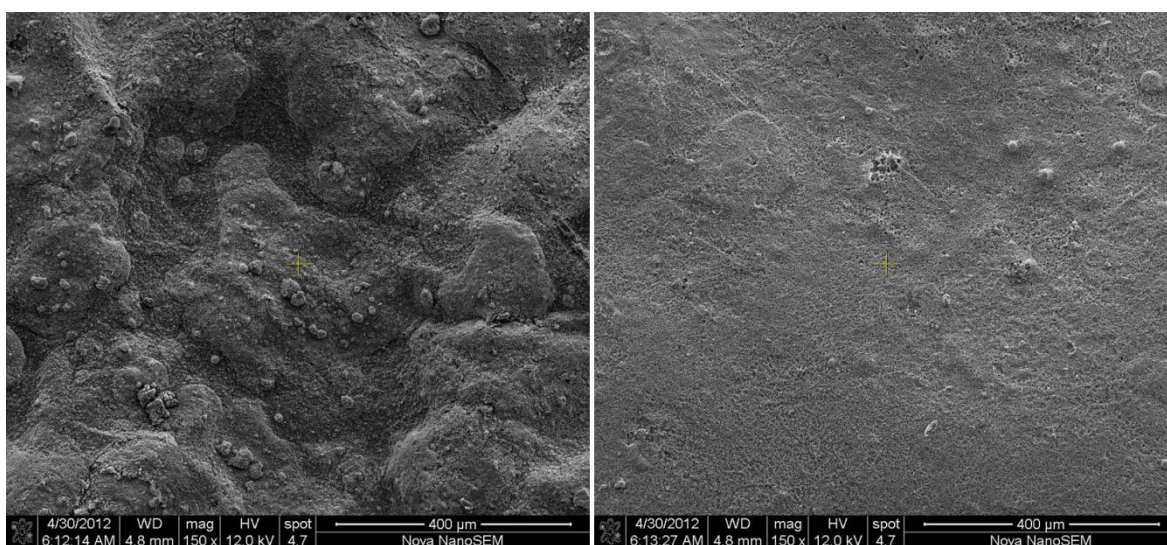


Obr. 32: Nanovláknenná vrstva vzorku 4, vlevo při tisícínásobném zvětšení, vpravo detail

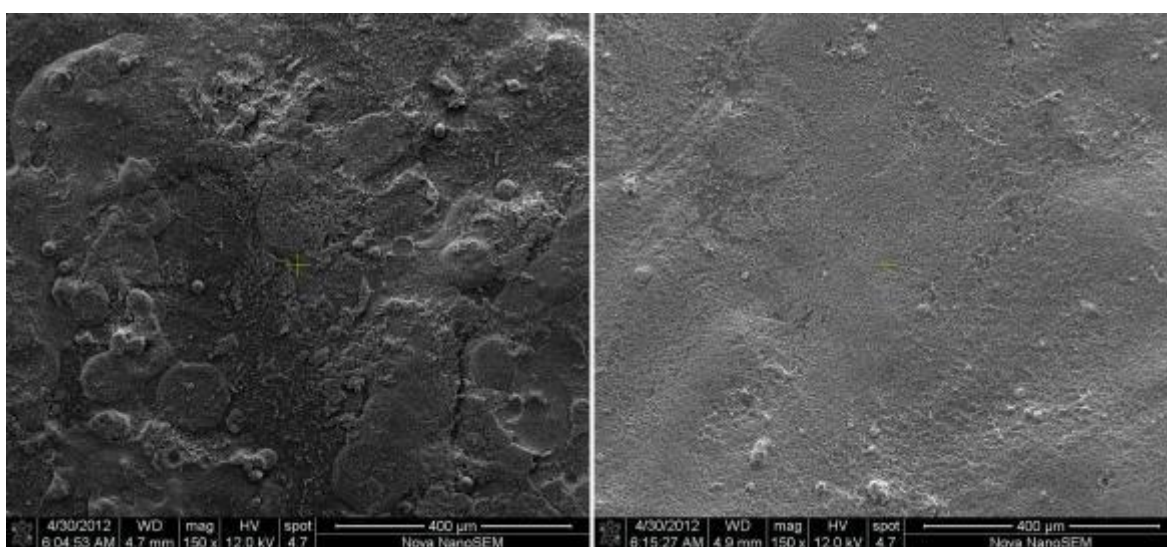


Obr. 33: Rozhraní nánosu solu a nanovláknenné vrstvy vzorku 6

Obrázek 34 poskytuje porovnání v rovnoměrnosti nánosu a uniformity velikosti částic. Oba snímky byly pořízeny se stejným zvětšením. Vrstva na levém snímku, určená pro vzorek 6, je nerovnoměrná a obsahuje velké množství částic o různých velikostech. Na přípravu vzorku 7, který je zachycen vpravo, byly použity katalyzátory po namletí. Snímek neobsahuje takové množství větších částic. Podobné rysy lze pozorovat i na obrázku 35. Vzhledem k faktu, že se ani na dalších snímcích vzorků s namletými částicemi neobjevuje mnoho větších útvarů, lze předpokládat, že namletí použitých katalyzátorů mělo pozitivní dopad. Dále lze předpokládat, že má velikost nanášených částic vliv i na rovnoměrnost nánosu. Tyto snímky byly pořízeny pomocí mikroskopu NovaSEM.



Obr. 34: Rovnoměrnost nánosu u vzorku 6 - vlevo - a vzorku 7 - vpravo

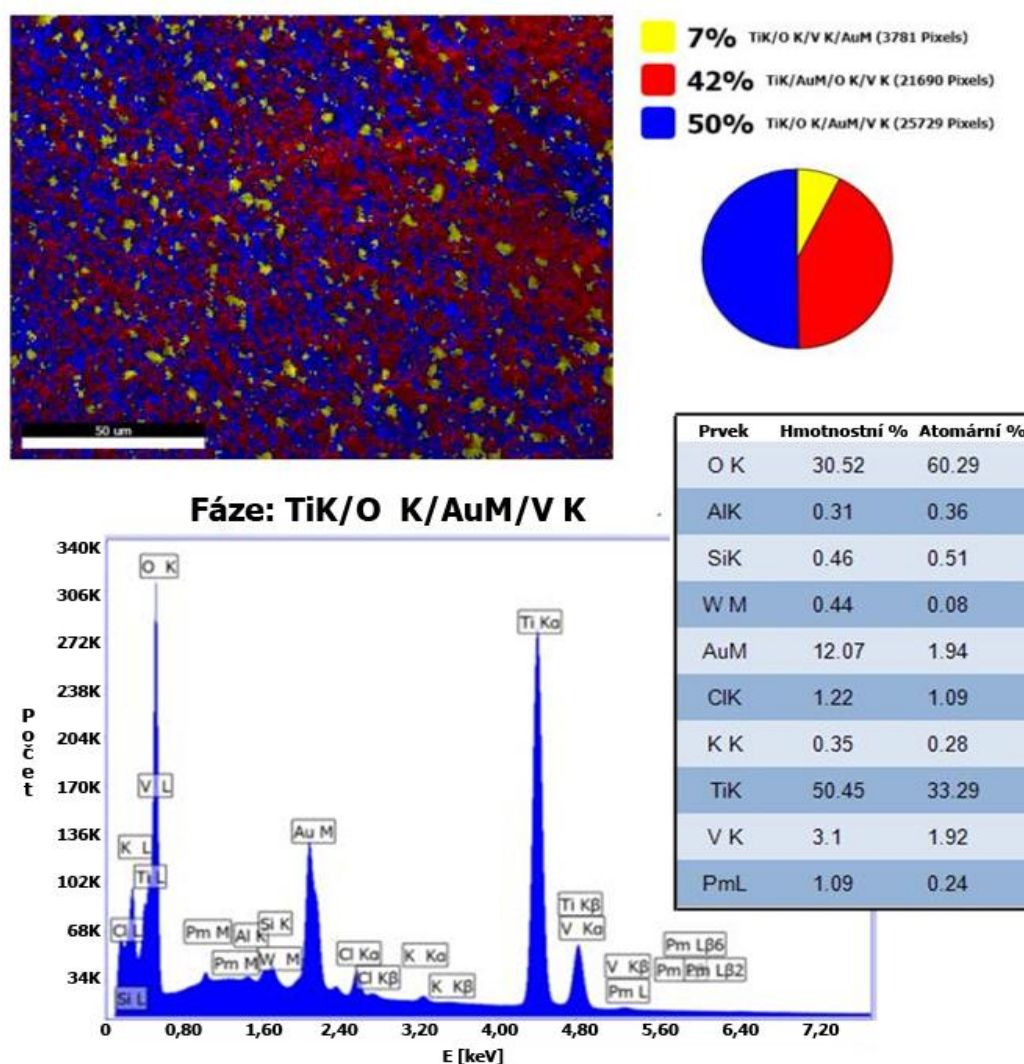


Obr. 35: Rovnoměrnost nánosu u vzorku 1 - vlevo - a vzorku 8 - vpravo

2.8.2. Charakterizace prvkového složení metodou EDX analýzy

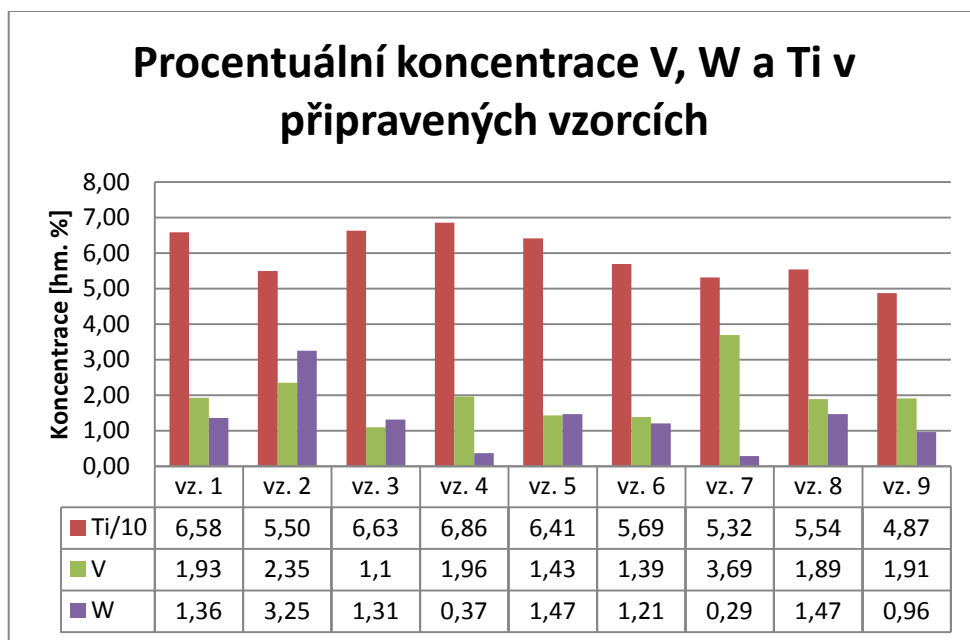
Charakterizace prvkového složení metodou EDX analýzy byla provedena na elektronovém mikroskopu Nova NanoSEM ve společnosti Elmarco s.r.o. Velikost analyzované plochy každého vzorku je 150 x 150 μm .

Na obrázku 36 je část výsledků získaných z analýzy vzorku č. 7. Mapa vlevo nahoře obsahuje 3 barvy, přičemž každé barvě odpovídá jiné prvkové složení, zde nazvané fáze. Z počtu pixelů každé barvy je určen procentuální podíl každé barvy ve vzorku. Složení každé fáze je určeno z grafu zobrazujícího spektrum energií vyzářeného rentgenového záření a počet zaznamenaných fotonů. Procentuální prvkové složení vzorku, tak jak je vyhodnoceno softwarovým rozhraním EDX analyzátoru, je uvedeno v tabulce vedle grafu. Ze znalosti složení všech fází a jejich procentuálních podílů v analyzované ploše bylo následně vypočteno průměrné prvkové složení jednotlivých vzorků.



Obr. 36: Část výsledku analýzy metodou EDX před zpracováním výsledků, vz. 7

Graf 1 zobrazuje koncentrace sledovaných prvků v hmotnostních procentech. Koncentrace Ti uvedená v grafu je desetinná oproti reálné koncentraci. K tomuto bylo přistoupeno z důvodu vyšší výpovědní hodnoty grafu - při zobrazení jeho reálné koncentrace by nebyly patrné rozdíly v koncentracích ostatních prvků.



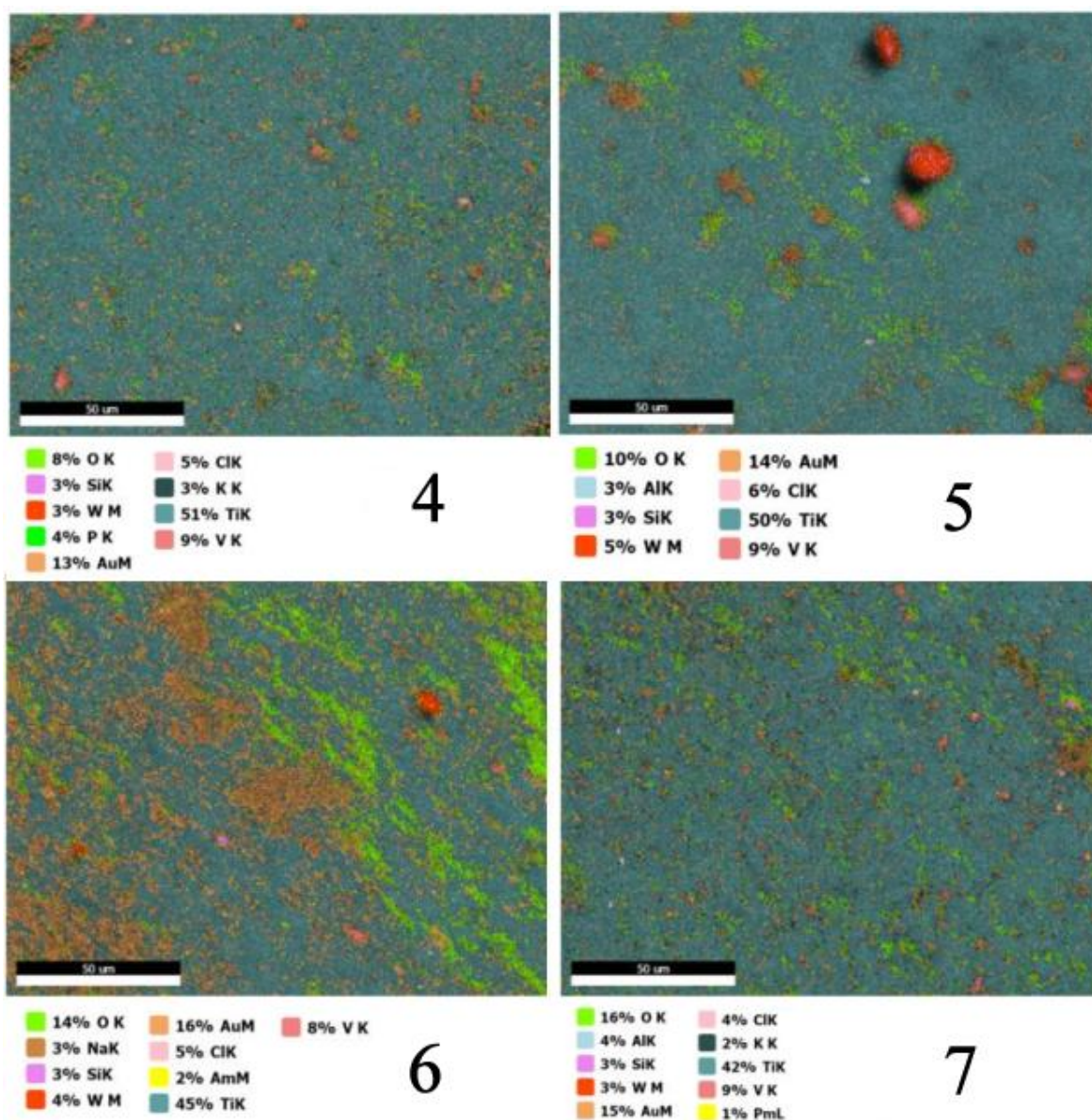
Graf 1: Procentuální koncentrace V, W a Ti v připravených vzorcích

Vypočtené koncentrace všech prvků v hmotnostních procentech jsou pro všechny analyzované vzorky uvedeny v tabulce 8. Zjištěné koncentrace nekorelují po přepočtu s navážkami katalytických oxidů. To je pravděpodobně způsobeno nedokonalou metodou nanášení solu a dispergací částic při jeho přípravě. Zlato je v relativně vysoké koncentraci přítomné ve všech vzorcích, protože vzorky musí být před analýzou podrobeny nánosu zlaté vrstvy. Přítomnost malého množství chloru ve všech vzorcích lze připsat okyselování roztoku koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou během přípravy solu pro imobilizaci částic. Přítomnost křemíku lze zdůvodnit kontaminací vzorků prachem, ale vzhledem k tomu že byl nalezen téměř ve všech vzorcích, jedná se pravděpodobně spíše o chybu měření. Tato chyba je způsobena blízkostí, popřípadě překrýváním píků v grafech jednotlivých fází, viditelné na obrázku 36. Pík odpovídající křemíku je velmi blízko píku odpovídajícímu hliníku a wolframu. Podobně lze zdůvodnit např. přítomnost stopového množství promethia, které nemá žádný stabilní izotop, ve vzorku č. 6. Nález malých množství kovových prvků, které se objevit neměly, lze připsat nečistotám v použitých katalytických oxidech.

Přítomnost wolframu ve vzorcích, na které nebyl WO_3 nanášen, např. právě u vzorku 7, lze zdůvodnit jinou chybou vznikající během EDX analýzy. Pro provedení analýzy bylo požadováno zaměření právě na přítomnost V, Ti a W. Výpočet koncentrace prvku ve vzorku se provádí pomocí integrace plochy pod píkem v grafu složení fáze v místě energie odpovídající wolframu. Jak je vidět na obrázku 36, tato plocha není nikdy nulová a je-li analyzátor zaměřen na tyto prvky vyhodnotí tuto nenulovou plochu jako přítomnost prvku, přestože se prvek ve vzorku nenachází. Pík na energii 1,60 keV je navíc společný pro Si a W. Vzniklé chyby by bylo možné odstranit provedením dalších analýz s přesnějším zaměřením, popřípadě provedením analýz založených na jiných metodách.

Tab. 8: Shrnutí výsledků analýzy prvkového složení

Vzorek	Koncentrace [hm. %]										
	Ti	O	V	W	Au	Cl	Si	Na	Al	K	Pm
1	65,84	21	1,93	1,36	8,64	0,85	0,5				
2	54,98	28,8	2,35	3,25	7,41	0,86		0,58	0,33		
3	66,3	21,08	1,1	1,31	9,05	1,84	0,32				
4	68,57	17,48	1,96	0,37	9,69	1,49	0,39			0,69	0,36
5	64,13	19,63	1,43	1,47	10,89	1,91	0,44		0,1		
6	56,94	24,69	1,39	1,21	13,16	1,65	0,28	0,47			
7	53,17	27,71	3,69	0,29	11,44	1,14	0,44		0,19	0,28	0,66
8	55,37	25,94	1,89	1,47	12,67	1,3	0,41	0,64		0,3	
9	48,71	18,07	1,91	0,96	28,67	0,88	0,39				
Dále bylo nalezeno 0,22 % Am ve vzorku 6, 0,57 % Zr a 0,62 % Nb ve vzorku 2, 0,29 % Cu a 0,1% As ve vzorku 9.											



Obr. 37: Povrchové rozložení prvků na vzorcích 4-7

Povrchové rozložení prvků získané EDX analýzou je pro vzorky 4-7 zobrazeno na obrázku 37. Tyto vzorky byly zvoleny z důvodu názornosti. Povrchové rozložení ostatních vzorků je uvedeno v příloze. Tmavě zelená barva na pozadí všech snímků odpovídá titanu, kromě toho, že byly částice titanu při imobilizaci pravděpodobně nejlépe dispergovány díky svoji velikosti, lze toto pozadí odůvodnit i zbytky oxidu titaničitého po nanesení titaničitého solu. Na snímcích vzorku 5 a 6 jsou viditelné velké částice červené barvy odpovídající wolframu. Rovnoměrně rozložená světle zelená barva pravděpodobně odpovídá kyslíku z oxidů katalytických látek nebo z oxidu titaničitého ze sušiny solu.

2.8.3. Měření prodyšnosti připravených vzorků

Vzorky po vpichování jsou ve své finální podobě. U takto zhotovených vzorků bylo provedeno měření prodyšnosti na přístroji Metefem FF-12/A. Podle normy bylo měření prováděno při standardizovaném tlakovém spádu 20 mm H₂O, což odpovídá 196,14 Pa. Podstatou tohoto měření je určení průtoku vzduchu přes testovací plochu o rozměru 10 cm². Měření bylo prováděno šestkrát pro každý vzorek, třikrát na různých místech bez nanovlákněné vrstvy a třikrát na různých místech s nanovlákněnou vrstvou.

V tabulce 9 jsou uvedeny průměrné hodnoty ze všech měření, procentuální pokles prodyšnosti při měření na místě bez nanovláken a místě s nanovláknem a prodyšnost vypočtená podle vzorce 10.

$$W = \frac{100 \cdot Q}{36 \cdot S} [1 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}], \quad (10)$$

kde Q je průtok v l/h a S je velikost testované plochy v cm²

Tab. 9: Shrnutí výsledků měření prodyšnosti

	Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 4		Vzorek 5		Vzorek 5x	
	A*	B*	A	B	A	B	A	B	A	B
Průměrný průtok [l/h]	978	517	1008	610	987	455	1093	622	1160	953
Prodyšnost [1/(m² · s)]	272	144	280	169	274	126	304	173	322	265
Procentuální pokles [%]	47		40		54		43		18	
	Vzorek 6		Vzorek 6x		Vzorek 7		Vzorek 8		Vzorek 9	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Průměrný průtok [l/h]	1050	607	1112	1013	1042	580	1042	542	1052	620
Prodyšnost [1/(m² · s)]	292	169	309	281	289	161	289	150	292	172
Procentuální pokles [%]	42		9		44		48		41	

*Sloupce A obsahují data naměřená v místech bez nanovlákněné vrstvy a sloupce B data naměřená v místech s nanovlákněnou vrstvou

Z výsledků shrnutých v tabulce 9 je patrné, že aplikace nanovlákněné vrstvy s katalyzátory způsobí pokles prodyšnosti výsledného vzorku o přibližně 50 %. U vzorků 5X a 6X, kde byly katalyzátory nanášeny přímo na PTFE textilií a neobsahovaly tedy nanovlákněnou vrstvu, je tento pokles znatelně nižší, u vzorku 5X činil 18 % a u vzorku 6X pouze 9 %. Naměřená prodyšnost u vzorků je pro požadovanou aplikaci dostačující.

2.8.4. Stanovení katalytické aktivity metodou plynové chromatografie

Katalytická aktivita připravených materiálů byla testována spolu s jejich sorpčními vlastnostmi pomocí plynového chromatografu s hmotnostním spektrometrem. Jako modelový polutant byl použit chlorbenzen a jako nosný plyn helium.

Katalytická aktivita byla měřena při teplotě injektoru 150 °C a agitátoru 180 °C. Pro měření sorpce byla nastavena teplota injektoru 90 °C a agitátoru 30°C. Bylo využito desetinásobné ředění vzorku nosným plynem a kolona s označením VF-5ms o délce 30 m a vnitřním průměrem 0,23 mm. Teplotní program udržovaný v koloně je uveden v tabulce 10.

Tab. 10: Teplotní program kolony

Teplota [°C]	Rychlost zahřívání [°C/min]	Výdrž [min]	Celkový čas [min]
40	0	2,00	2,00
70	15	0,27	4,27
100	25	0,00	5,47
200	100	1,00	7,47

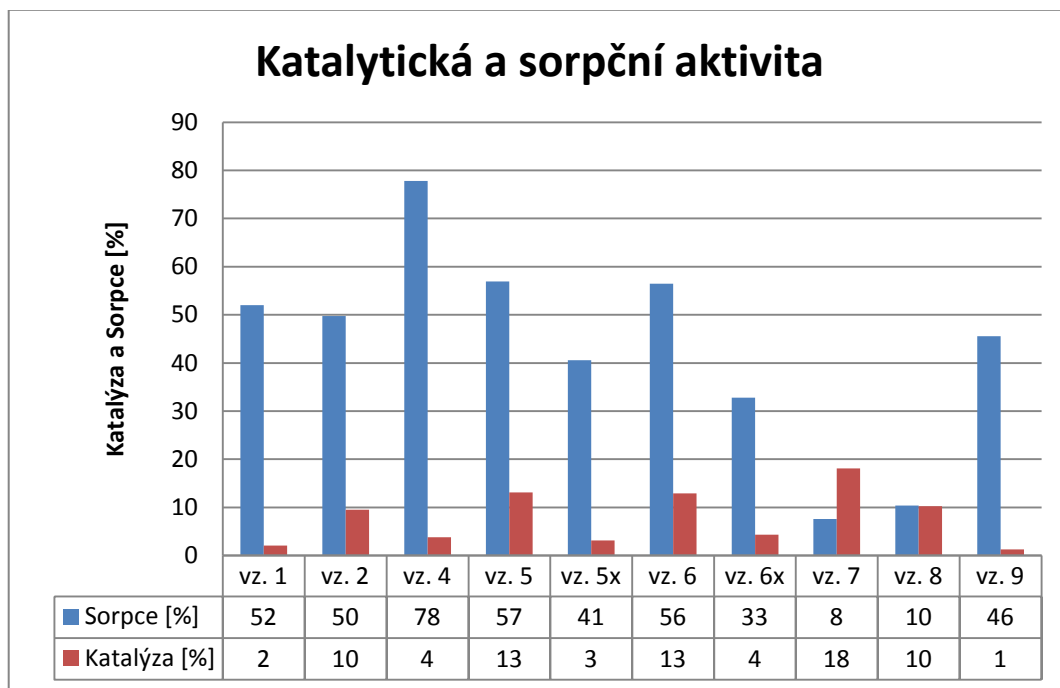
Část každého navpichovaného vzorku byla nastříhána na malé kousky o rozměru přibližně 2 mm³. Z takto nastříhaných kousků každého vzorku bylo naváženo desetkrát 100 mg a umístěno do vialek. Zároveň byl připraven ke každému vzorku také prázdný vzorek, tzv. blank. Před analýzou byl do každé vialky pomocí mikrodávkovací Hamilton vnesen 1 µl roztoku chlorbenzenu o koncentraci 0,4 g/l ve vodě. Toto množství se ve vialce naředí na výsledných 34 µg na litr vzduchu.

Při nižší teplotě dochází k sorpci modelového polutantu na vzorcích. Při zvýšené teplotě naopak polutant desorbuje a dochází k jeho katalytickému rozkladu. V průběhu měření byly vialky se vzorky zahřívány po dobu 10 minut v agitátoru na teploty uvedeny výše v textu a následně byl jejich obsah vstříknut do kolony. Procentuální katalytický rozklad a sorpce byly určeny na základě porovnání výsledků získaných z prázdných vzorků a ze vzorků s obsahem. Měření katalýzy a sorpce bylo tedy provedeno pětkrát pro každý vzorek.

Výsledky měření katalytického rozkladu chlorbenzenu a sorpční aktivity jsou uvedeny v grafu 2. Nejvyšší sorpční aktivitu vzorku 4, který obsahoval spálená vlákna lze odůvodnit přítomností sazí s velkým aktivním povrchem. Pozoruhodná je relativně vysoká sorpční aktivita vzorků 5x a 6x, které neobsahují nanovláknennou vrstvu. Ve srovnání se vzorky 5 a 6 které obsahují stejné katalyzátory je sice nižší, ale stále dosahovala vyšších hodnot, než tomu bylo v případě některých vzorků s nanovláknem. Nejvyšší účinnosti v katalytickém rozkladu dosáhl vzorek 7 s 92% TiO_2 a 8% V_2O_5 bez přítomnosti WO_3 . Vzorek 4 obsahoval katalyzátory ve stejném poměru a nedosáhl příliš velké katalytické účinnosti, pravděpodobně vlivem jeho spálení.

Pro porozumění výsledkům analýzy je nutné porozumět možnostem a omezením laboratorní analýzy statickými vialkovými testy. Chování vzorků v reálných podmínkách může být odlišné vlivem přítomnosti jiných polutantů a celkově jiným podmínkám, např. provozní teplotě a proudění plynu. Tato metoda je využívána zejména pro odhad funkce připravených materiálů. Materiály zvolené na základě laboratorního porovnání jsou dále testovány přímo v reálných podmínkách spalovny komunálního odpadu.

Je možné doporučit provádění analýzy nejprve se samotnými katalytickými oxidy v různých poměrech, poté pro několik nejlepších poměrů provést imobilizaci na nanovláknennou vrstvu, provést další analýzu a pozorovat souvislosti mezi výsledky.



Graf 2: Katalytická a sorpční aktivita vzorků určena metodou plynové chromatografie

2.8.5. Porovnání prvkového složení a katalytické aktivity

Nejvyšší katalytické účinnosti dosáhl vzorek 7 s nejvyšším obsahem vanadu. Přítomnost malého množství wolframu zjištěná EDX analýzou je pravděpodobně způsobena chybou měření, protože na přípravu tohoto vzorku nebyl použit WO_3 . Rozdíl v katalytické aktivitě vzorků 1 a 6 se stejnou teoretickou koncentrací katalyzátorů použitou při přípravě, i podobnou koncentrací zjištěnou metodou EDX analýzy, poukazuje na vliv procesu přípravy vzorků na výsledné katalytické vlastnosti. Nejnižší katalytické účinnosti dosáhl vzorek 9 i přesto, že podle snímků z SEM byl nános katalyzátorů na jeho nanovlákně vrstvě rovnoměrný. Při porovnání koncentrace prvků ve vzorcích s jejich katalytickou aktivitou se přímá spojitost neobjevila, viz graf 3 a tabulka 11.



Graf 3: Porovnání katalytické aktivity a prvkového složení

Tab. 11: Koncentrace katalyzátorů při přípravě solů a katalytická efektivita

Vz.	Koncentrace [%]			Katalytická ef. [%]	Vz.	Koncentrace [%]			Katalytická ef. [%]
	V2O5	WO3	TiO2			V2O5	WO3	TiO2	
1	5	5	90	2,10	6	5	5	90	12,94
2	10	10	80	9,55	7	8	0	92	18,08
4	8	0	92	3,82	8	3	7	90	10,23
5	7	3	90	13,09	9	4	6	90	1,30

2.9. Diskuse výsledků

V rámci experimentální části bakalářské práce bylo připraveno 10 vzorků kompozitních katalytických filtračních materiálů postupem podrobně popsáním v kapitolách 2.1 - 2.6 experimentální části práce. U připravených vzorků byla nejprve měřena prodyšnost, následně byla u těchto vzorků provedena analýza morfologie povrchu pomocí SEM, charakterizace prvkového složení metodou EDX analýzy a stanovení katalytické a sorpční aktivity metodou plynové chromatografie.

Příprava vzorků

Prvním krokem při přípravě vzorků je příprava nosných nanovláken kyseliny polyamové metodou elektrostatického zvlákňování. Podle experimentálních závěrů je možné pro přípravu laboratorních vzorků doporučit použití dostatečně silné nanovlákněné vrstvy usnadňující další manipulaci. Postup vhodný pro průmyslovou výrobu bude uveden dále v textu.

Připravená nanovláknena kyseliny polyamové je nutné před dalším krokem imidizovat. V této práci byla použita metoda imidizace postupným zvyšováním teploty až na teplotu 250 °C podle teplotního programu o celkové době trvání 18 hodin. Tento program byl pro imidizaci dostatečný a vzhledem k tomu, že je určen pro imidizaci velkých polymerních vzorků lze předpokládat, že pro imidizaci nanovlákněných vrstev bude dostatečný časově méně náročný program. Lze navrhnout provedení série experimentů s různými programy imidizace a následné testování jejího stavu testováním odolnosti vůči kyselému nebo zásaditému prostředí. Poněkud přesnějším experimentem je využití infračervené spektroskopie umožňující i určení procentuálního podílu imidizované a neimidizované složky. V průběhu práce byly testovány různé substráty pro provedení imidizace. Pro průmyslovou aplikaci by bylo vhodné provést zvlákňování kyseliny polyamové přímo na teflonovou netkanou textilii a provést imidizaci bez přenášení nanovláken na jiný substrát. Tato metoda se ale neosvědčila, protože při imidizaci přímo na teflonovém substrátu docházelo k degradaci nanovlákněné vrstvy. Tento jev lze vysvětlit uvolňováním chemické apretace používané u vpichovaných textilií pro snížení povrchového náboje. Při destrukci nanovlákněné vrstvy docházelo k narušení morfologie a tvorbě porézní membránovité struktury. Tento problém by mělo být možné odstranit použitím PTFE textilie bez chemické apretace, popřípadě odstraněním apretace

před elektrostatickým zvlákňováním. Laboratorní vzorky lze, vzhledem k jejich velikosti snadno imidizovat za použití sendvičově překládané hliníkové folie.

Dalším krokem přípravy vzorků je imobilizace katalytických oxidů na nanovláknennou vrstvu. K tomuto účelu byly částice nejprve rozptýleny v titaničitém solu a dispergovány pomocí ultrazvuku. Ukázalo se, že velikost částic V_2O_5 nebyla uniformní a použitý materiál obsahoval velké částice které, rychle sedimentovaly u dna solu. Z tohoto důvodu bylo přistoupeno k jejich rozemletí pomocí kryogenního mlýnu. Porovnání velikosti částic před mletím a po něm bylo provedeno porovnáním snímků pořízených pomocí elektronové mikroskopie. Bylo potvrzeno snížení velikosti částic a rozrušení přítomných aglomerátů.

Pro nános solu s obsahem nanočástic katalytických oxidů byl v této práci použit ruční mechanický rozprašovač. Tato metoda nedokáže zaručit dostatečně rovnoměrné rozložení solu a je příliš pomalá pro potenciální průmyslovou aplikaci, pro kterou by bylo vhodné použít sprejovací systém umožňující nastavení konstantní plošné hmotnosti nánosů na určitou hodnotu. Po nástřiku solu byla imidizace částic zakončena fixací vrstvy v laboratorní peci při teplotě 180 °C po dobu 1h. Pro vysoušení nanovláknenné vrstvy vzorku č. 3 a 4 byla použita jiná laboratorní pec než pro ostatní vzorky a i přes správné nastavení teploty došlo k jejímu překročení a destrukci vzorků. To ale vedlo k pozoruhodným výsledkům uvedeným dále v textu.

Poslední operací vedoucí ke vzniku finálního vzorku je kompletace finálního filtračního materiálu spojením nanovláknenné vrstvy sendvičově vložené mezi tři vrstvy netkané PTFE textilie metodou vpichování. Použití tří vrstev je vhodnější pro lepší ochranu nanovláknenné vrstvy před odnášením s proudícím plynem.

Celý proces výroby takovýchto filtrů by se při vyřešení výše uvedených problémů dal pravděpodobně provádět automatizovanou kontinuální metodou na jedné uzpůsobené lince s použitím PTFE jako substrátu pro zvlákňování a imidizaci vláken přímo na této textilií s následným automatizovaným nástřikem solu s obsahem katalytických nanočástic. Po nástřiku solu by vrstva pomalu prostupovala vyhřívanou komorou, za kterou by došlo k jejímu překrytí dvěma vrstvami PTFE a následnému propojení sendvičového materiálu metodou vpichování.

Charakterizace připravených vzorků

Na nanovlákněné vrstvě s inkorporovanými nanočásticemi byla provedena charakterizace morfologie povrchu metodou SEM. Tato charakterizace poukázala na nedostatečnou rovnoměrnost nánosu katalyzátorů u prvních vzorků. Vrstvy měly nerovnoměrnou tloušťku a obsahovaly velké množství částic o různých rozměrech. Při srovnání snímků vzorků, na jejichž přípravu byly použity namleté katalyzátory docházíme k závěru, že velikost částic má velký vliv jak na rovnoměrné rozložení na ploše vzorku tak i na tloušťku nánosu. U vzorků spálených během fixace solu potvrdila SEM vznik defektů v podobě trhlin v katalytické vrstvě a destrukci nanovlákněného substrátu.

Dále byla provedena analýza prvkového složení metodou EDX. Pomocí této metody se nepodařilo najít spojitost mezi koncentrací katalytických oxidů v navážkách a její hodnotou určenou metodou EDX analýzy. To je pravděpodobně způsobeno nedokonalou metodou nanášení solu na nanovlákněné vrstvy a neuniformitou velikosti nanášených částic. Analýza pomocí EDX byla vhodná pro ověření plošného rozložení prvků. Snímky plošného rozložení potvrdily rovnoměrné rozložení titanu. Použitý TiO_2 byl nanášen ve formě nanočástic o rozměrech menších než 25 nm a zároveň při přípravě vzorků došlo k jeho nejlepší dispergaci v solu, který zároveň obsahuje TiO_2 . Větší částice na vzorcích byly pomocí této metody identifikovány jako wolfram a vanad, pro přípravu dalších vzorků je tedy možné doporučit použití V_2O_5 a WO_3 o menších rozměrech, popřípadě od jiného výrobce a provést analýzu jejich velikosti například pomocí Zetasizeru ještě před jejich nánosem na nanovláknena. Provedení EDX analýzy bylo zatíženo chybami, rozebranými v jádru této práce, vlivem kterých byl nalezen wolfram i na vzorcích, na které nebyl nanášen. Tuto chybu by bylo možné odstranit přesnějším prvkovým zaměřením během provádění analýzy.

Po navpichování vzorků byla na jejich finální podobě měřena prodyšnost. Podle výsledků z tohoto měření dochází při inkorporaci nanovlákněné vrstvy k poklesu prodyšnosti o přibližně 50 %. U vzorků, které obsahovaly katalyzátory nanesené pouze na PTFE textilií, byl tento pokles pouze 18%, resp. 9%. Naměřená prodyšnost vzorků v řádu stovek $l/(m^2 \cdot s)$ by měla být pro reálnou aplikaci dostačující.

Měření katalytické a sorpční aktivity bylo provedeno metodou plynové chromatografie s použitím chlorbenzenu jako modelového polutantu. K nejvyššímu rozkladu polutantu došlo u vzorku č. 7, na jehož přípravu byl použit poměr navážených katalyzátorů 92% TiO_2 a 8% V_2O_5 bez přítomnosti WO_3 . Přímou souvislost mezi prvkovým složením a účinností katalytického rozkladu se nepodařilo objevit. Nejvyšší sorpční schopnosti dosáhl vzorek 4, u kterého došlo ke spálení během vysoušení. Toto lze vysvětlit přítomností zuhelnatělých částic s velkým aktivním povrchem. Vzorky, které neobsahovaly nanovláknennou vrstvu předčily v sorpci některé vzorky s nanovláknem. Tento poznatek nedokáže autor zdůvodnit a byl by zajímavým tématem pro další výzkum. Vhodné by bylo stanovení metodou plynové adsorbce.

Pro přípravu dalších vzorků by bylo vhodné nejprve testovat katalytickou aktivitu samotných katalytických oxidů v různých poměrech, následně připravit vzorky filtračních materiálů s několika nejlepšími poměry, provést další analýzu a sledovat spojitosti ve výsledcích.

Všechny připravené vzorky prokázaly schopnost katalytického rozkladu modelového polutantu a je možné je doporučit pro další testování v in situ aplikaci ve spalovně Termizo. Vzhledem k nedokonalosti použité metody testování katalytické aktivity lze předpokládat, že při testování in situ se budou výsledky lišit od výsledků získaných v laboratorních podmínkách.

Závěr

V průběhu této práce byly připraveny vzorky kompozitních katalytických filtračních materiálů založených na směsi katalyzátorů V_2O_5/WO_3-TiO_2 . Byly navrženy postupy pro zdokonalení procesu přípravy vzorků i pro jejich potenciální výrobu v průmyslovém měřítku.

Na polyimidové nanovlákněné vrstvě nesoucí katalyzátory byla provedena analýza morfologie povrchu metodou skenovací elektronové mikroskopie, která poukázala na nerovnoměrnost nánosu katalyzátorů související s velikostí částic katalytických oxidů použitých pro přípravu prvních vzorků. Prvkové složení vrstev bylo následně analyzováno metodou energiově disperzní rentgenové spektroskopie, která kromě informací o prvkovém složení vzorků prokázala rovnoměrné rozlišení TiO_2 a lokální přítomnost velkých částic V a W. U materiálů ve finální podobě byla měřena prodyšnost, která je podle výsledků dostatečná.

Poslední a snad nejpodstatnější provedenou analýzou bylo měření katalytických a sorpčních vlastností připravených vzorků metodou plynové chromatografie s použitím chlorbenzenu jako modelového polutantu. U všech připravených vzorků se projevíly katalytické i sorpční vlastnosti, přičemž nejlepší účinnosti katalytického rozkladu modelového polutantu dosáhl vzorek, pro jehož přípravu byly použity katalyzátory v poměru 92% TiO_2 a 8% V_2O_5 bez obsahu WO_3 . Při porovnání prvkového složení vzorků a jejich katalytické aktivity se nepodařilo najít přímé souvislosti.

Vyrobené vzorky budou dále připraveny pro testování in situ ve spalovně komunálního odpadu.

Seznam použité literatury

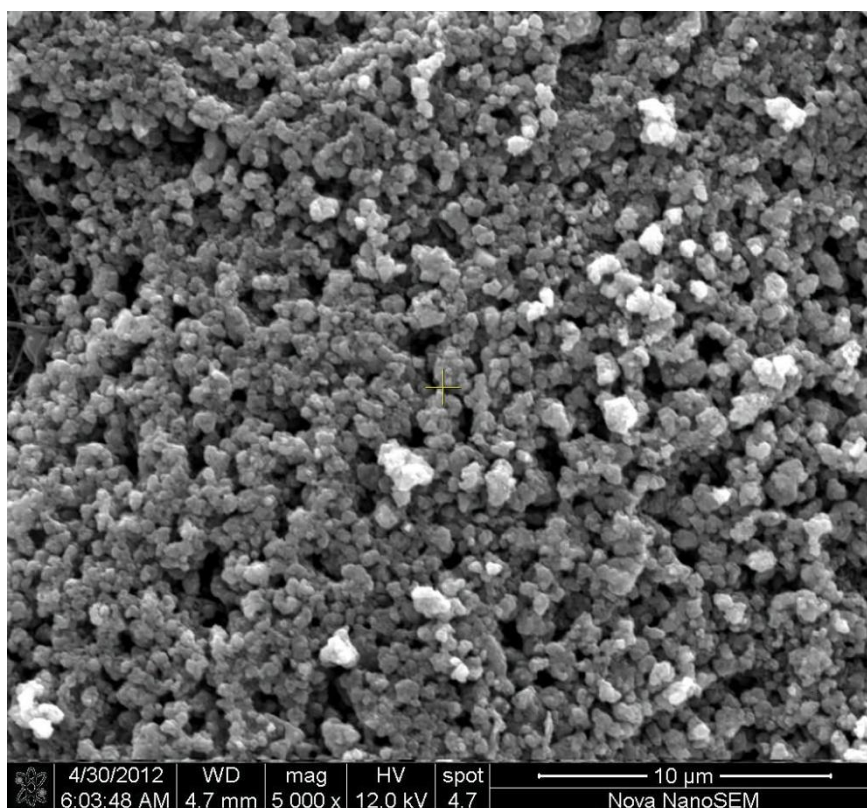
- [1] ANDRADY, A. *Science and technology of polymer nanofibers*. 1st ed. Hoboken, N.J.: Wiley, c2008, xix, 403 p. ISBN 04-717-9059-1.
- [2] BHARDWAJ, N. a KUNDU, S.C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. V *Biotechnology Advances*. 2010. Roč. 28, číslo 3, s. 325–347.
- [3] BRYDSON, J. *Plastics materials*. 7th ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 1999, xxvii 920p. ISBN 9780750641326.
- [4] BUCKLEY-GOLDER, D. et al Compilation of EU dioxin exposure and health data. V *Organohalogen compounds*. 1999. Roč. 44, s. 79–82.
- [5] COOLEY, J. F. *Apparatus for Electrically Dispersing Fluids* [patent]. Patent, 692631. Uděleno 1902. [cit. 2012-04-04] Dostupné z: <http://www.google.cz/patents?id=HeBCAAAAEBAJ>
- [6] CORELLA, J. et al Combustion of chlorine-containing biomass: V2O5-WO3-TiO2 monoliths for Cl-VOCs abatement in the flue exit gas. V BRIDGWATER, A.V. *Progress in thermochemical biomass conversion*. [s.l.]: Wiley Online Library, 2001.
- [7] DAVE, R. et al Deagglomeration and Mixing of Nanoparticles. V *NSF Nanoscale Science and Engineering Grantees Conference*. 2006.
- [8] ETTRE, L.S. The nomenclature of chromatography: I. Gas chromatography. V *Journal of Chromatography A*. 1979. Roč. 165, číslo 3, s. 235–256.
- [9] EXNAR, P. *Metoda sol-gel*. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2006, 61 s. ISBN 80-737-2063-9.
- [10] FINOCCHIO, E. et al A review of catalytic processes for the destruction of PCDD and PCDF from waste gases. V *Applied Catalysis B: Environmental*. 2006. Roč. 62, číslo 1–2, s. 12–20.
- [11] GIBSON, P.W. et al Application of Nanofiber Technology to Nonwoven Thermal Insulation. V *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. 2007. Roč. 2, číslo 2, s. 32–40.
- [12] GRASSIAN, V. H. *Environmental catalysis*. Vyd. 1. Boca Raton: Taylor, 2005, xix, 701 p. ISBN 15-744-4462-X.
- [13] GUPTA, R. K. a KENNEL E. *Polymer nanocomposites handbook*. Vyd. 1. Boca Raton, FL: CRC Press, 2010, xiv, 549 p. ISBN 978-084-9397-776.
- [14] GWINN, M.R. Nanomaterials: Potential Ecological Uses and Effects. V *Encyclopedia of Environmental Health* [online]. Burlington: Elsevier, 2011. s. 1–11. ISBN 978-0-444-52272-6 [cit. 2012-04-22]
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444522726005560>

- [15] HENCH, L.L. - WEST, J.K. The sol-gel process. V *Chemical Reviews*. 1990. Roč. 90, číslo 1, s. 33–72.
- [16] HOŠEK, Jan. *Úvod do nanotechnologie*. V Praze: České vysoké učení technické, 2011, 170 s. ISBN 9788001045558.
- [17] HUANG, Z. M. et al A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. V *Composites Science and Technology*. 2003. Roč. 63, číslo 15, s. 2223–2253.
- [18] HUTTEN, I. M. *Handbook of nonwoven filter media*. 1st ed. Burlington, MA: Butterworth-Heinemann, c2007, xvii, 473 p. ISBN 978-185-6174-411.
- [19] HUTZINGER, O. a FIEDLER, H. *The handbook of environmental chemistry Roč. 3, Part O, Anthropogenic compounds : persistent organic pollutants*. Berlin; Heidelberg; New York: Springer, 2003. ISBN 3540437282 9783540437284.
- [20] CHUNG, D. D. L. *Composite Materials: Science and Applications*. 2nd ed. edition (29 Mar 2010). Springer, 2010. ISBN 978-1-84882-830-8.
- [21] KOŠŤÁKOVÁ, E. *Výroba polymerních nanovláken (s výjimkou elektrostatického zvlákňování)* [online].KNT, FT, TUL [cit. 2012-01-10]. Dostupné z: http://www.ft.tul.cz/depart/knt/nanotex/2.predn%C3%A1ska%20_final.pdf .
- [22] KOŠŤÁKOVÁ, E. *Úvod do elektrostatického zvlákňování* [online].KNT, FT, TUL [cit. 2012-01-10]. Dostupné z: http://www.ft.tul.cz/depart/knt/nanotex/2.predn%C3%A1ska%20_final.pdf .
- [23] KUO, J. *Electron microscopy: methods and protocols*. 2nd ed./Totowa, N.J.: Humana Press, c2007, xv, 608 p. Methods in molecular biology (Clifton, N.J.), v. 369. ISBN 9781588295736.
- [24] LUKÁŠ, D. et al *Physical principles of electrospinning: electrospinning as a nano-scale technology of the twenty-first century*. Abingdon, Oxon, Oxford: Taylor, 2009. ISBN 978-041-5558-235.
- [25] MACKAY, D. *Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals*. Boca Raton, FL: CRC/Taylor & Francis, 2006. ISBN 1566706874 9781566706872.
- [26] MANUFACTURERS OF EMISSION CONTROL ASSOCIATION. *Catalytic Oxidation for the Control of Hazardous Organic Air Pollutants* [online]. 1995. Dostupné z: <http://www.meca.org/galleries/default-file/hapwp.pdf> .
- [27] MCNAIR, H. M. a MILLER J. M. *Basic gas chromatography*. New York: Wiley, c1998, xii, 200 p. ISBN 04-711-7261-8.
- [28] MILIEU LTD et al. *Comparison of the EU and US Air Quality Standards & Planning Requirements* [online]. 2004. [cit. 2012-01-9]. Dostupné z: http://ec.europa.eu/environment/archives/cafe/activities/pdf/case_study2.pdf

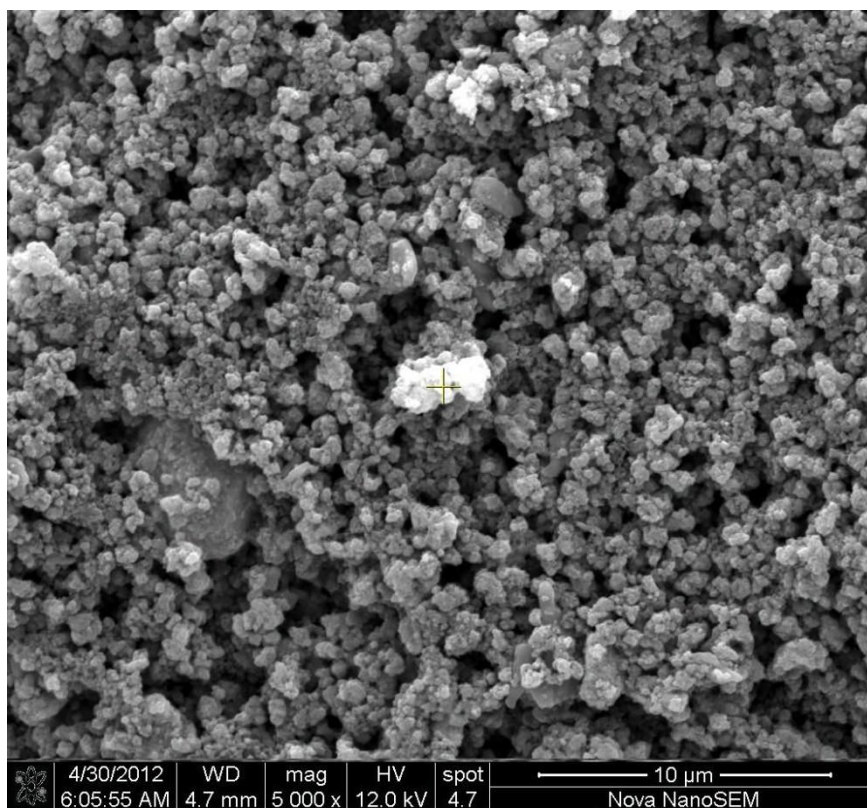
- [29] MILLER, J. M. *Chromatography Concepts and Contrasts*. 2. vyd. Hoboken: John Wiley, 2005. ISBN 978-047-1980-599.
- [30] MORO-OKA, Y. Reactivities of active oxygen species and their roles in the catalytic oxidation of inactive hydrocarbon. V *Catalysis Today*. 1998. Roč. 45, číslo 1–4, s. 3–12.
- [31] RATTA, V. *Crystallization, Morphology, Thermal Stability and Adhesive Properties of Novel High Performance Semicrystalline Polyimides* [online]. 1999. [cit. 2012-05-10]. Dostupné z: <http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-051799-162256/>
- [32] ROŽEK, Z. et al Potential applications of nanofiber textile covered by carbon coatings. V *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2008. Roč. 27, číslo 1, s. 35–38.
- [33] STONE, V. et al Nanomaterials for environmental studies: Classification, reference material issues, and strategies for physico-chemical characterisation. V *Science of The Total Environment*. 2010. Roč. 408, číslo 7, s. 1745–1754.
- [34] SUTHERLAND, K. *Filters and filtration handbook*. Boston, MA: Elsevier, 2008, p. cm. ISBN 978-185-6174-640.
- [35] TO, D. et al Deagglomeration of nanoparticle aggregates via rapid expansion of supercritical or high-pressure suspensions. V *AIChE Journal*. 2009. Roč. 55, číslo 11, s. 2807–2826.
- [36] VERNON-PARRY, K.D. Scanning electron microscopy: an introduction. V *III-Vs Review*. 2000. Roč. 13, číslo 4, s. 40–44.
- [37] WEBER, R. et al Destruction efficiency of catalytic filters for polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofurans in laboratory test and field operation — insight into destruction and adsorption behavior of semivolatile compounds. V *Applied Catalysis B: Environmental*. 2001. Roč. 31, číslo 3, s. 195–207.
- [38] Catalysis: Wikipedia, the free encyclopedia. V: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2012-03-12]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Catalysis&oldid=489681287>
- [39] YU, J. - QI, L. Template-free fabrication of hierarchically flower-like tungsten trioxide assemblies with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. V *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Roč. 169, číslo 1–3, s. 221–227.
- [40] Module 6: Air Pollutants and Control Techniques - Volatile Organic Compounds - Control Techniques | Basic Concepts in Environmental Sciences. *US Environmental Protection Agency* [online]. 2010 [cit. 2012-04-21]. Dostupné z: <http://www.epa.gov/apti/bces/module6/voc/control/control.htm>
- [41] PCDD+PCDF (dioxiny+furany) (jako TEQ) | irz.cenia.cz. *Irz.cenia.cz* [online]. [cit. 2012-04-21]. Dostupné z: <http://www.irz.cz/node/81>

- [42] Scanning electron microscope - Britannica Online Encyclopedia. *Britannica Online Encyclopedia* [online]. 2008 [cit. 2012-05-2]. Dostupné z: <http://www.britannica.com/EBchecked/media/110970/Scanning-electron-microscope>
- [43] Specimen Interaction Volume during Microanalysis. *无国界华人网* [online]. 2011 [cit. 2012-04-17]. Dostupné z: <http://www.globalsino.com/micro/1/1micro9992.html>
- [44] WHO | Dioxins and their effects on human health. *WHO / World Health Organization* [online]. 2010 [cit. 2012-03-12]. Dostupné z: www.who.int/mediacentre/factsheets/fs225/en/

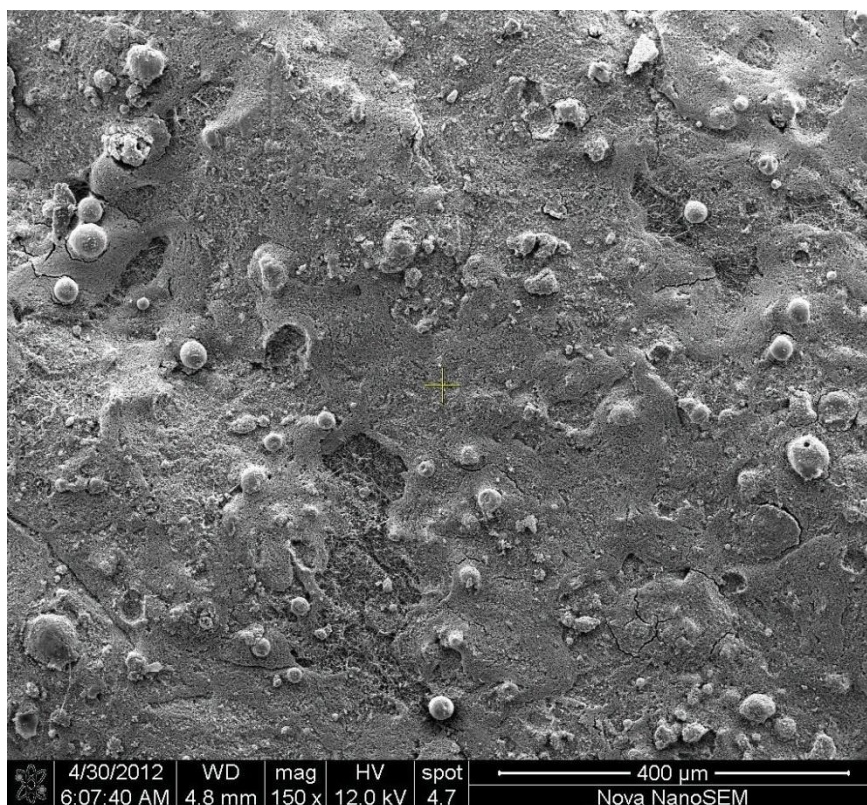
Přílohy



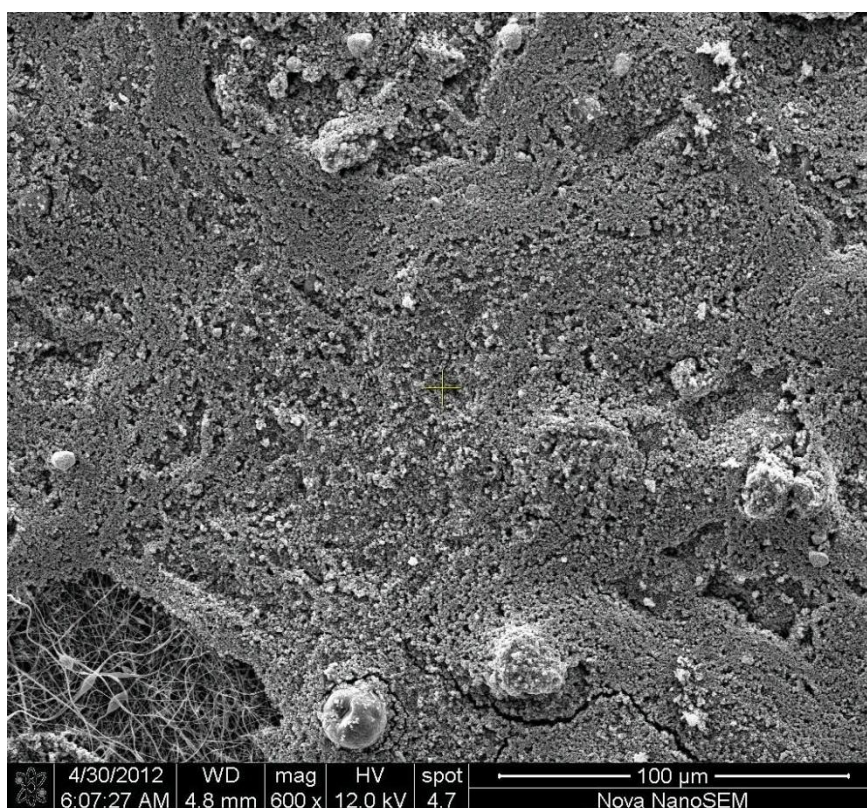
Příloha 1: SEM snímek nánosů na vz. 1



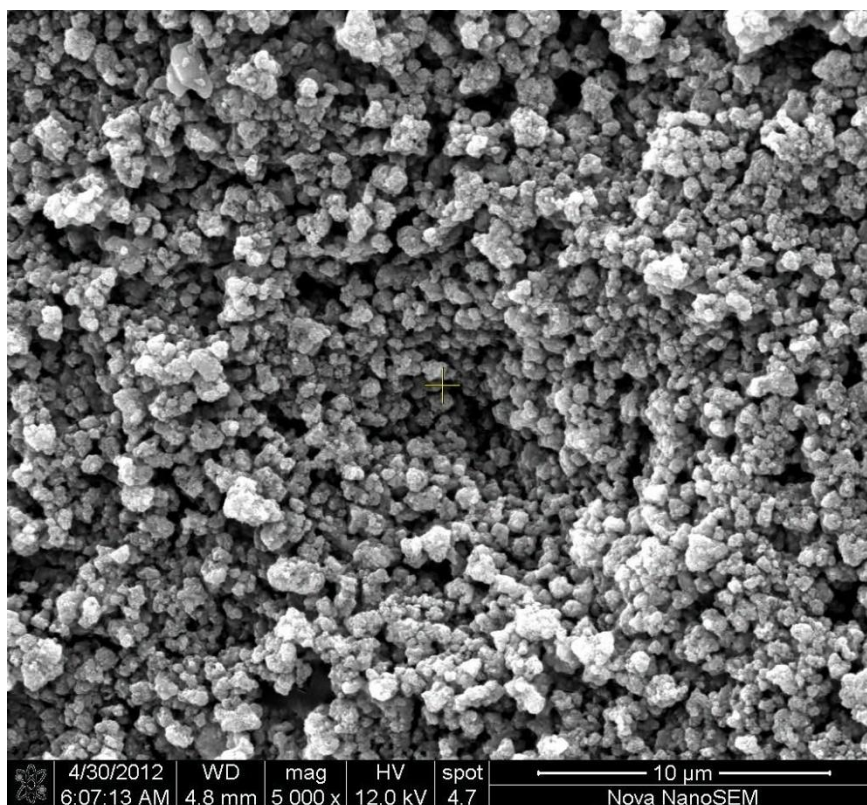
Příloha 2: SEM snímek nánosů na vz. 2



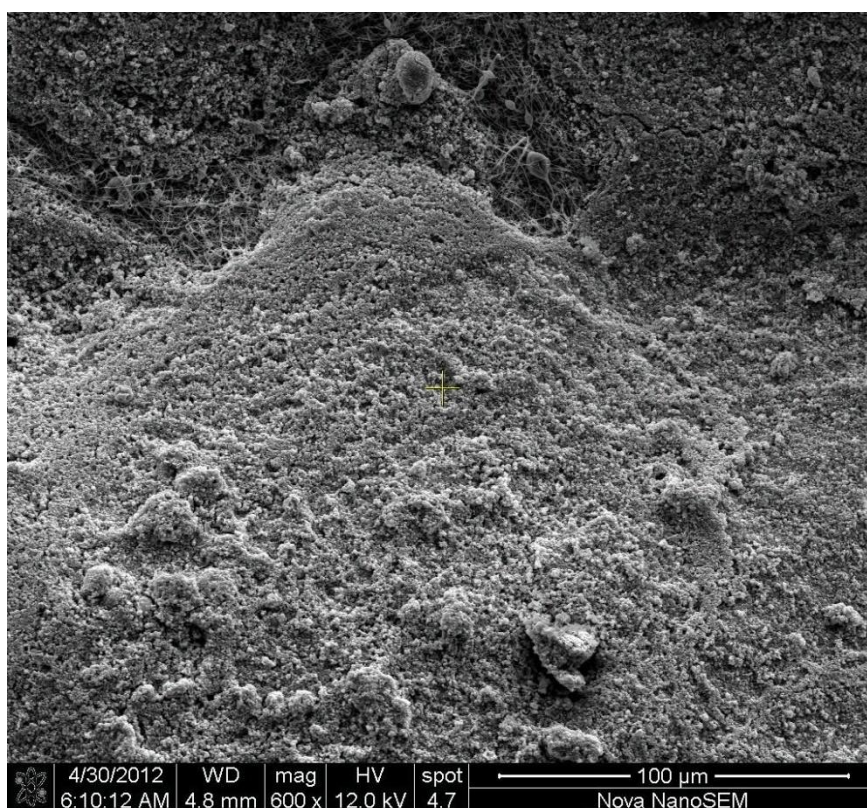
Příloha 3: SEM snímek nánosů na vz. 3



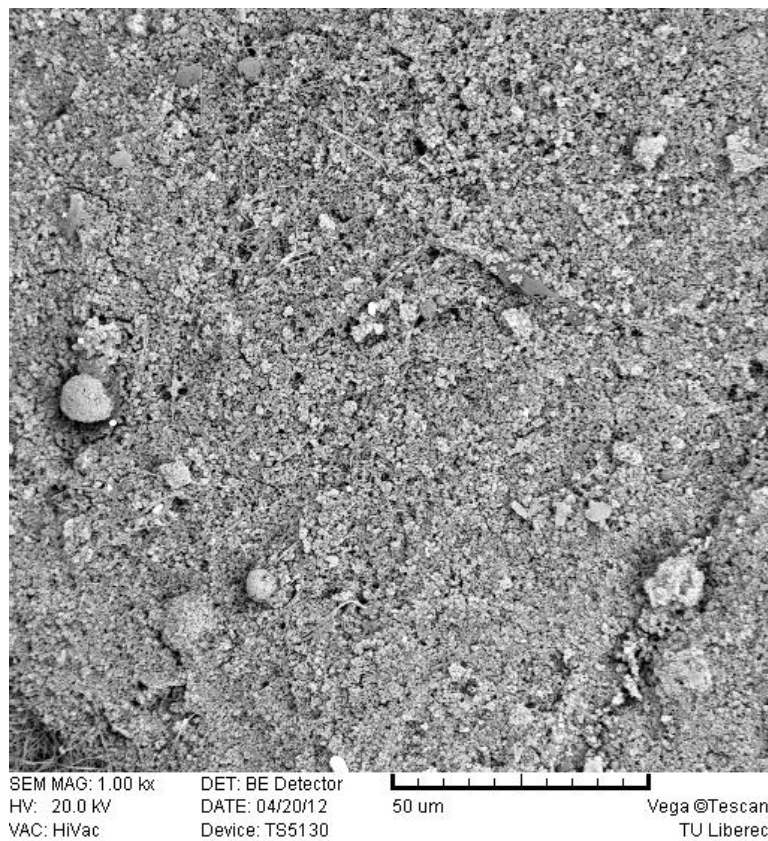
Příloha 4: SEM snímek nánosů na vz. 3



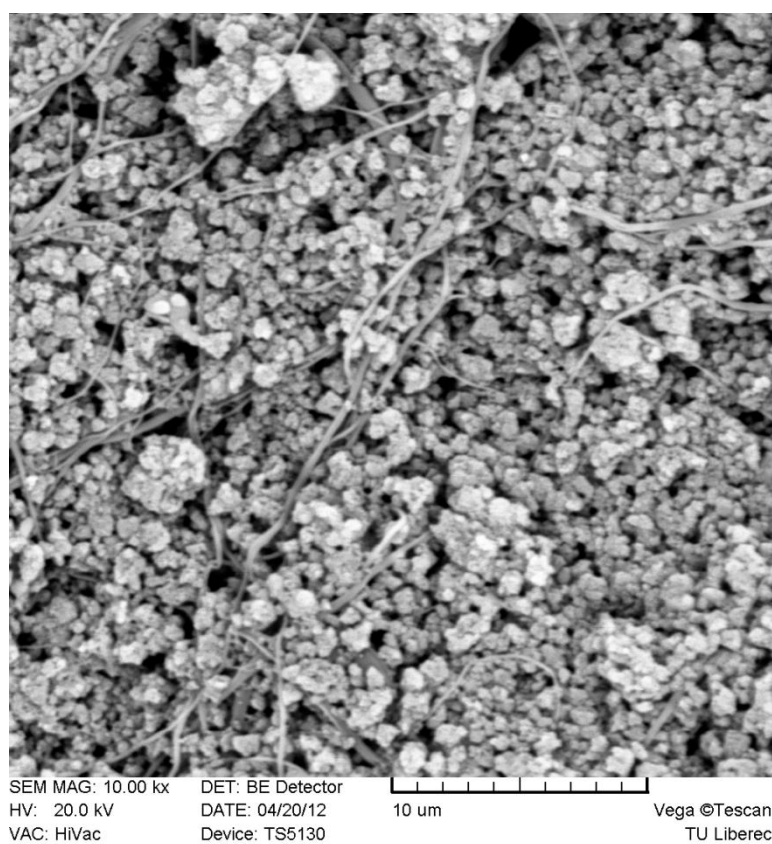
Příloha 5: SEM snímek nánosů na vz. 3



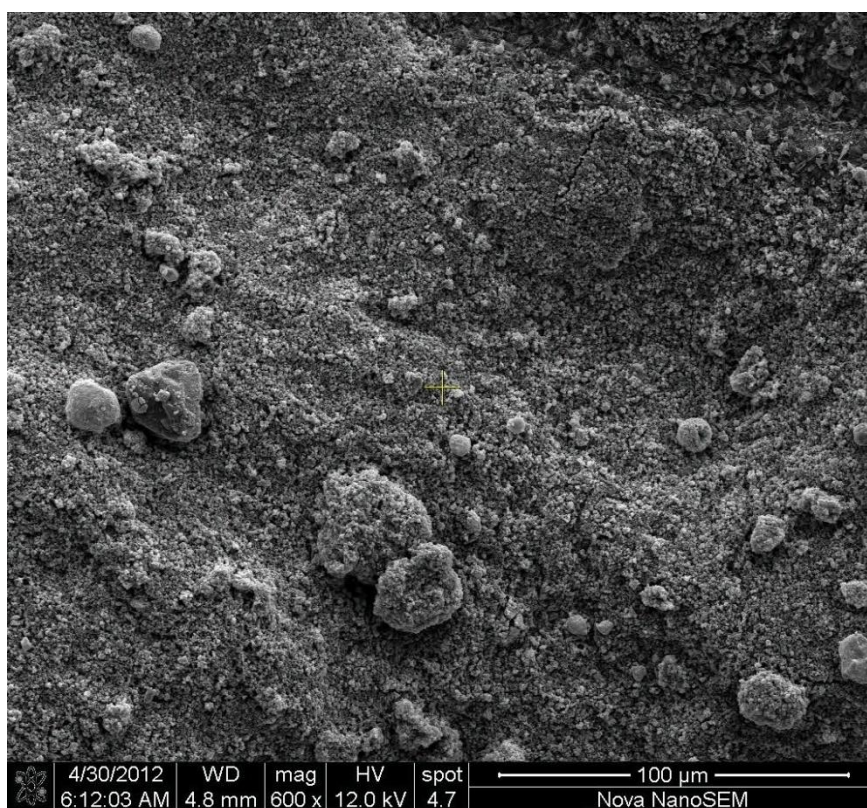
Příloha 6: SEM snímek nánosů na vz. 5



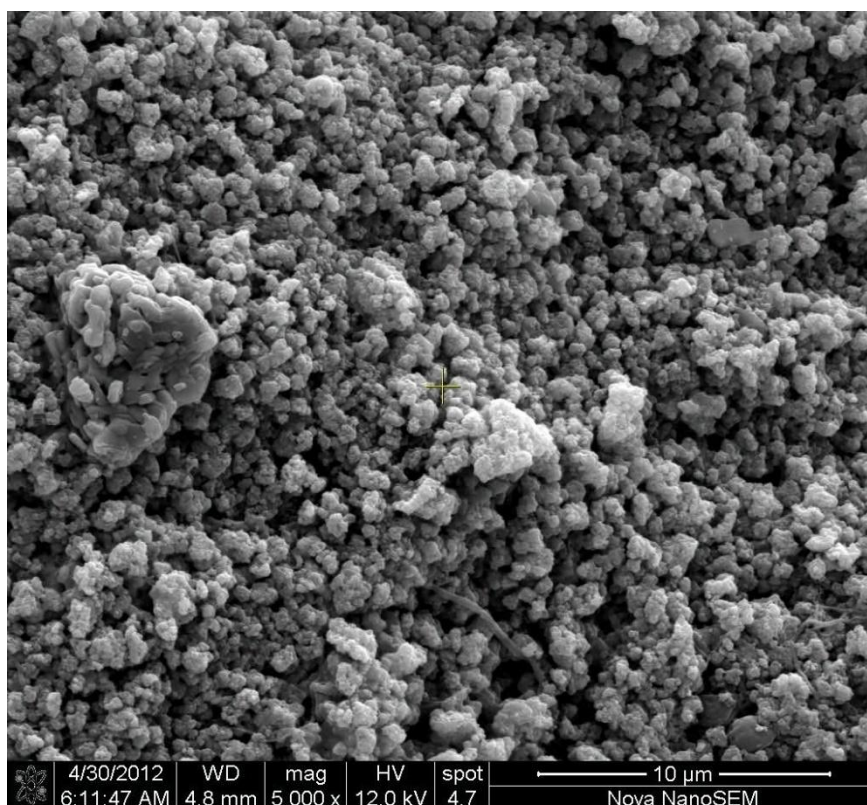
Příloha 7: SEM snímek nánosů na vz. 5



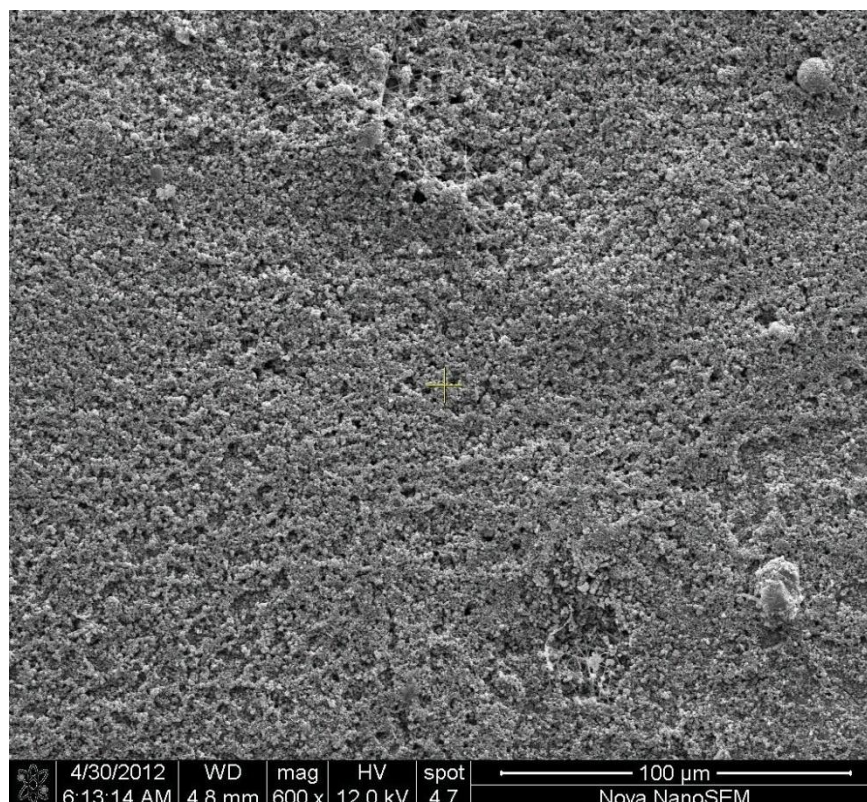
Příloha 8: SEM snímek nánosů na vz. 5



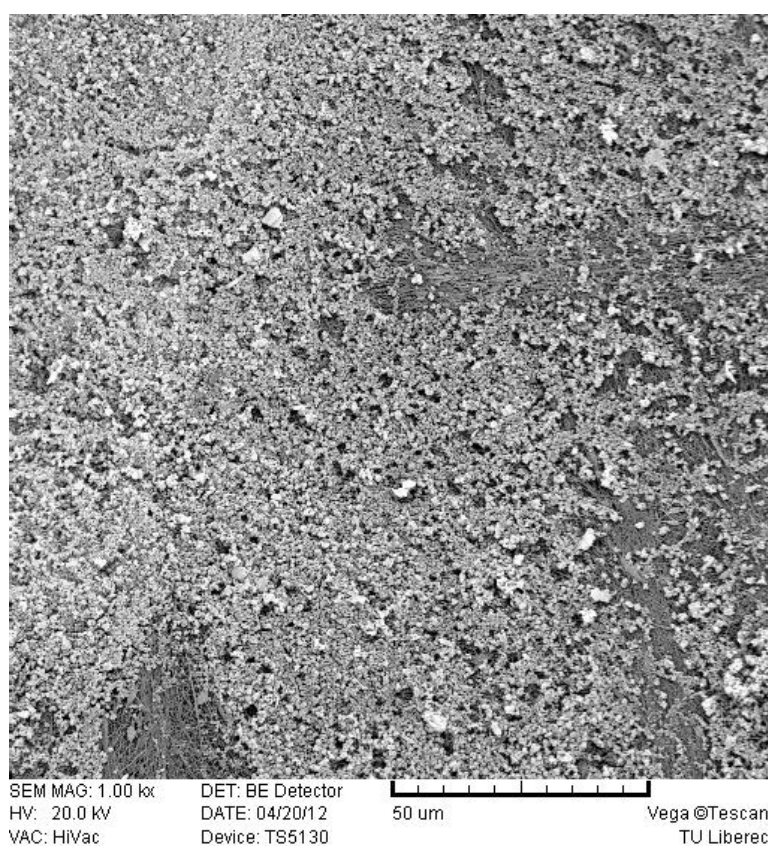
Příloha 9: SEM snímek nánosů na vz. 6



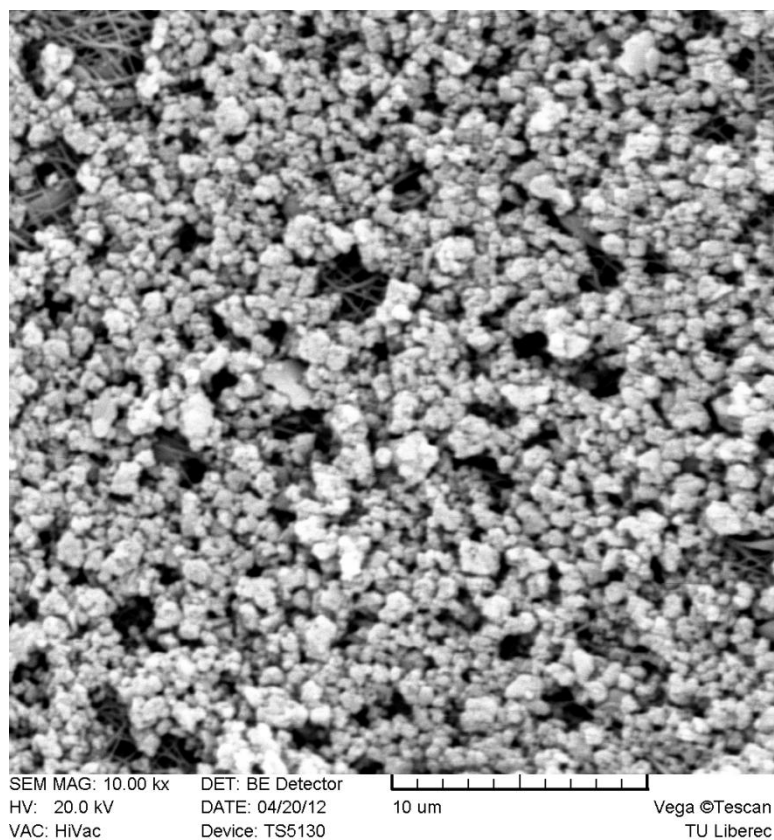
Příloha 10: SEM snímek nánosů na vz. 6



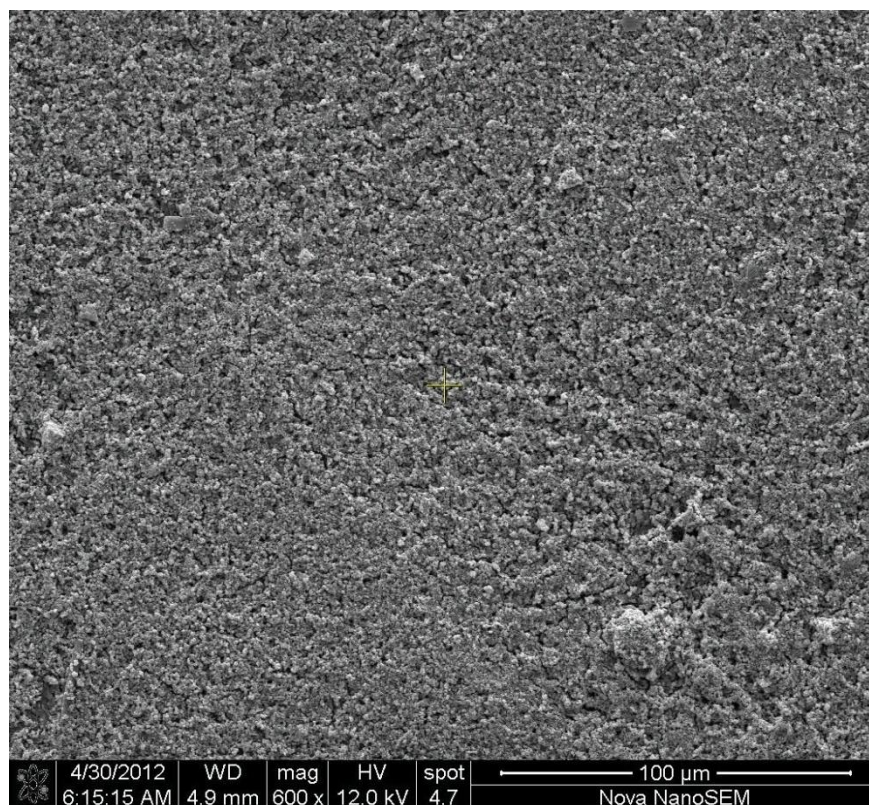
Příloha 11: SEM snímek nánosu na vz. 7



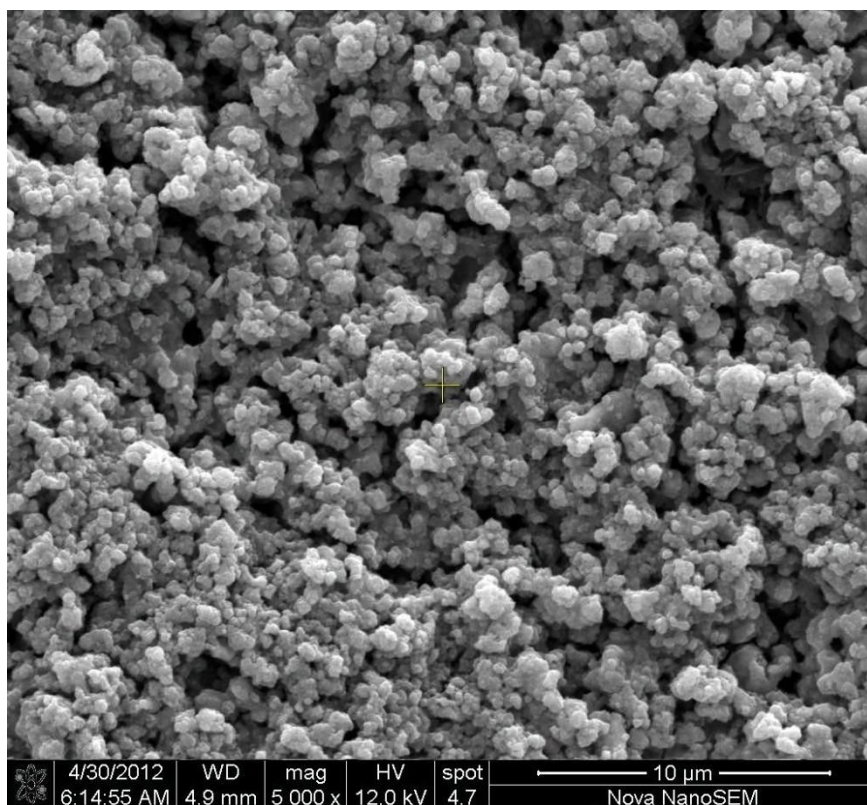
Příloha 12: SEM snímek nánosu na vz. 7



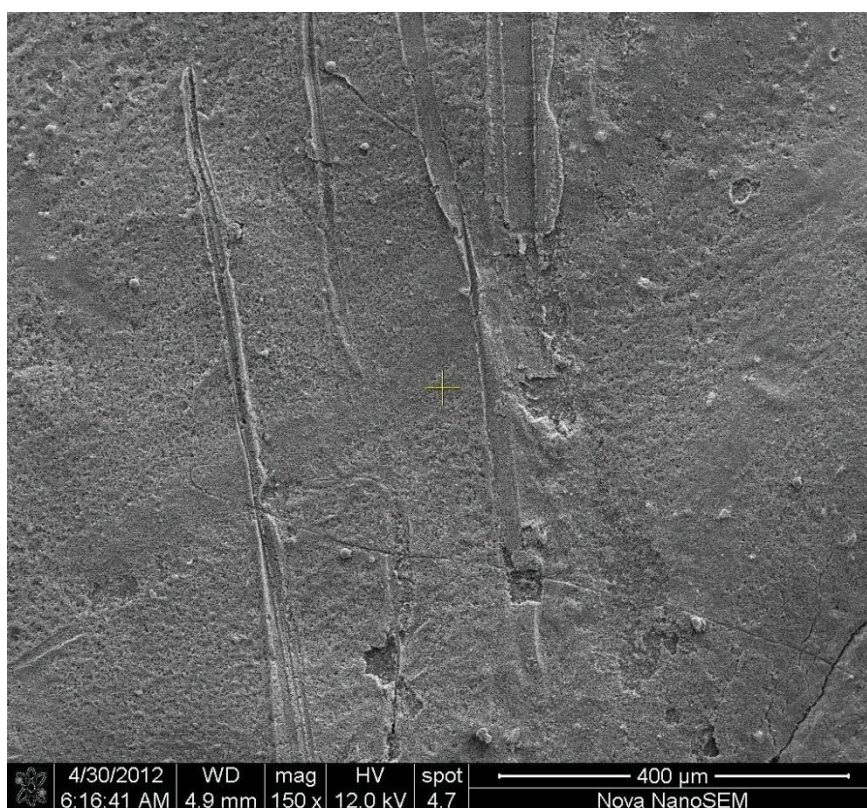
Příloha 13: SEM snímek nánosů na vz. 7



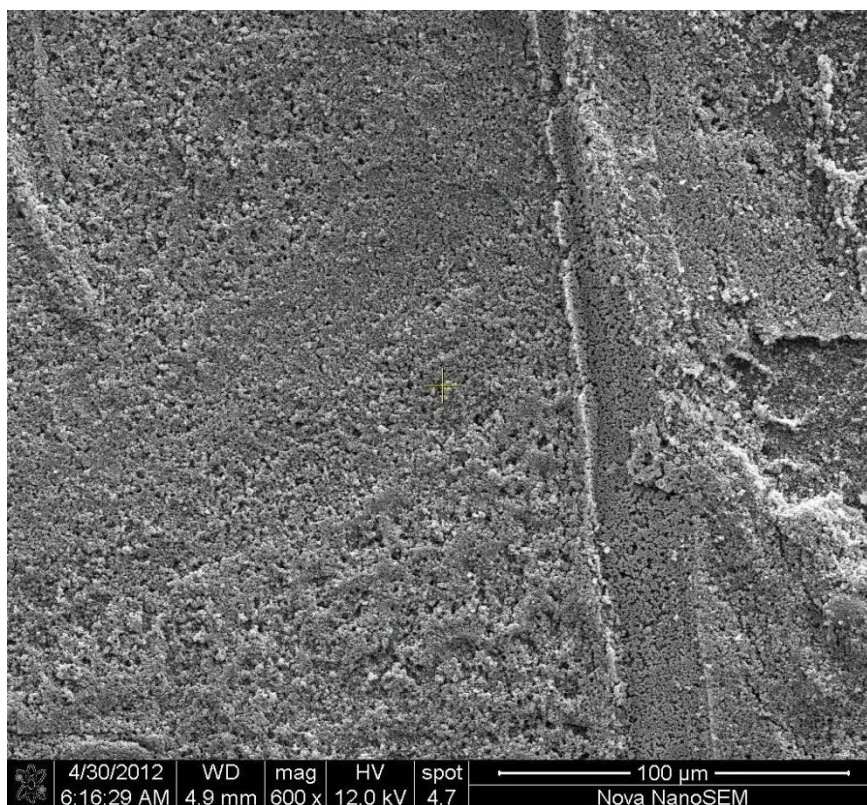
Příloha 14: SEM snímek nánosů na vz. 8



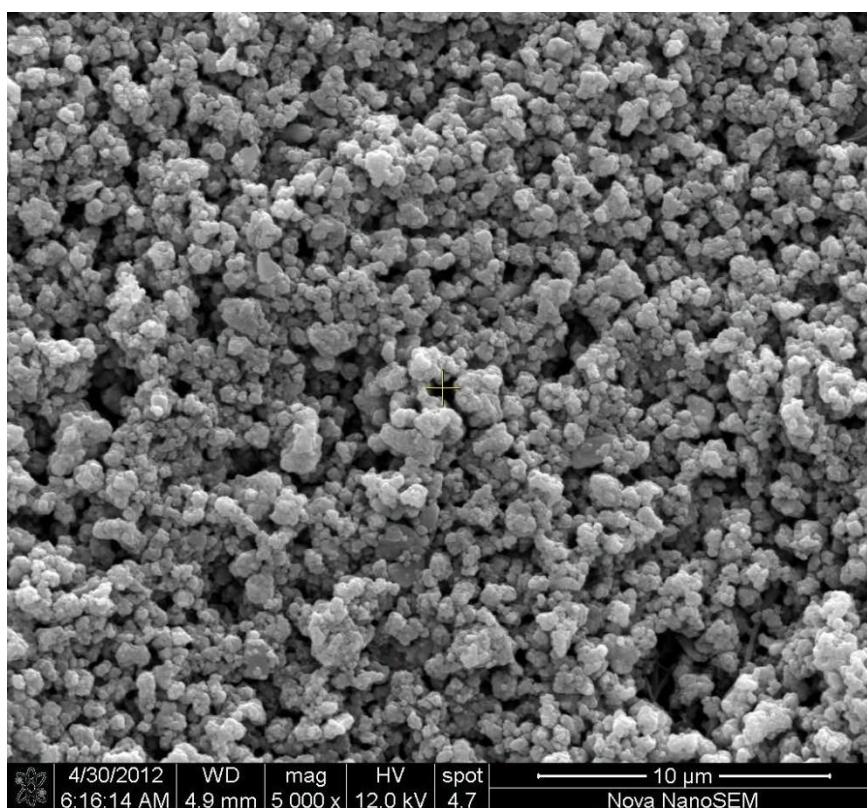
Příloha 15: SEM snímek nánosu na vz. 8



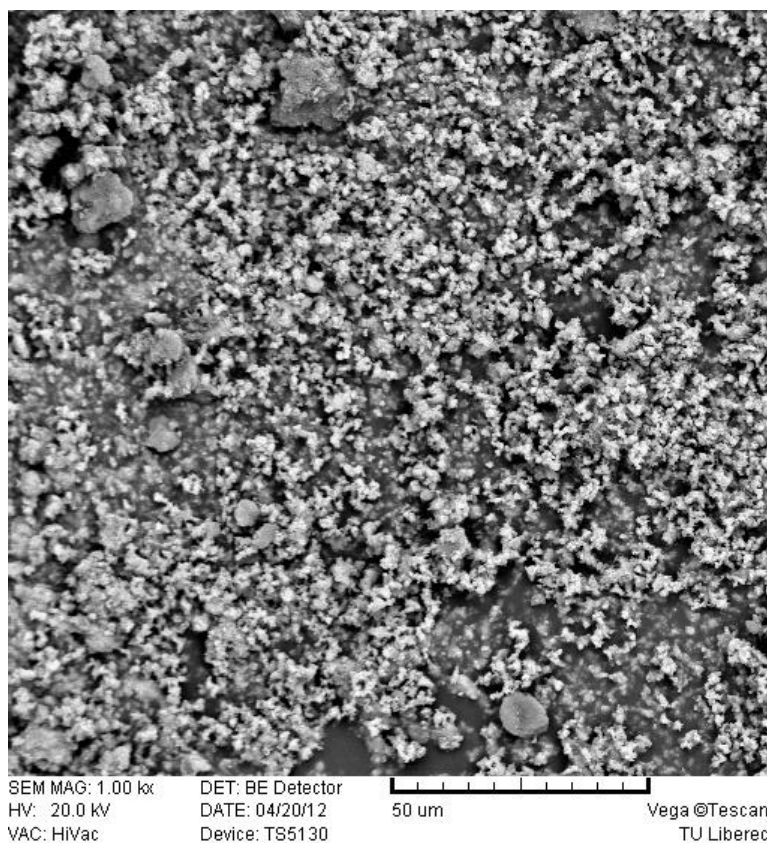
Příloha 16: SEM snímek nánosu na vz. 9



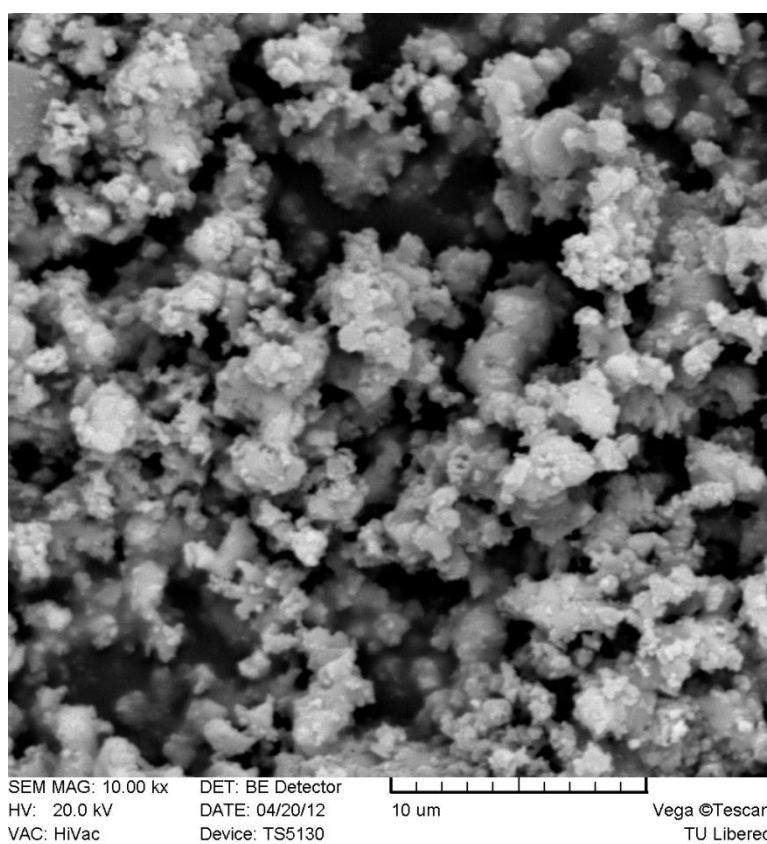
Příloha 17: SEM snímek nánosu na vz. 9



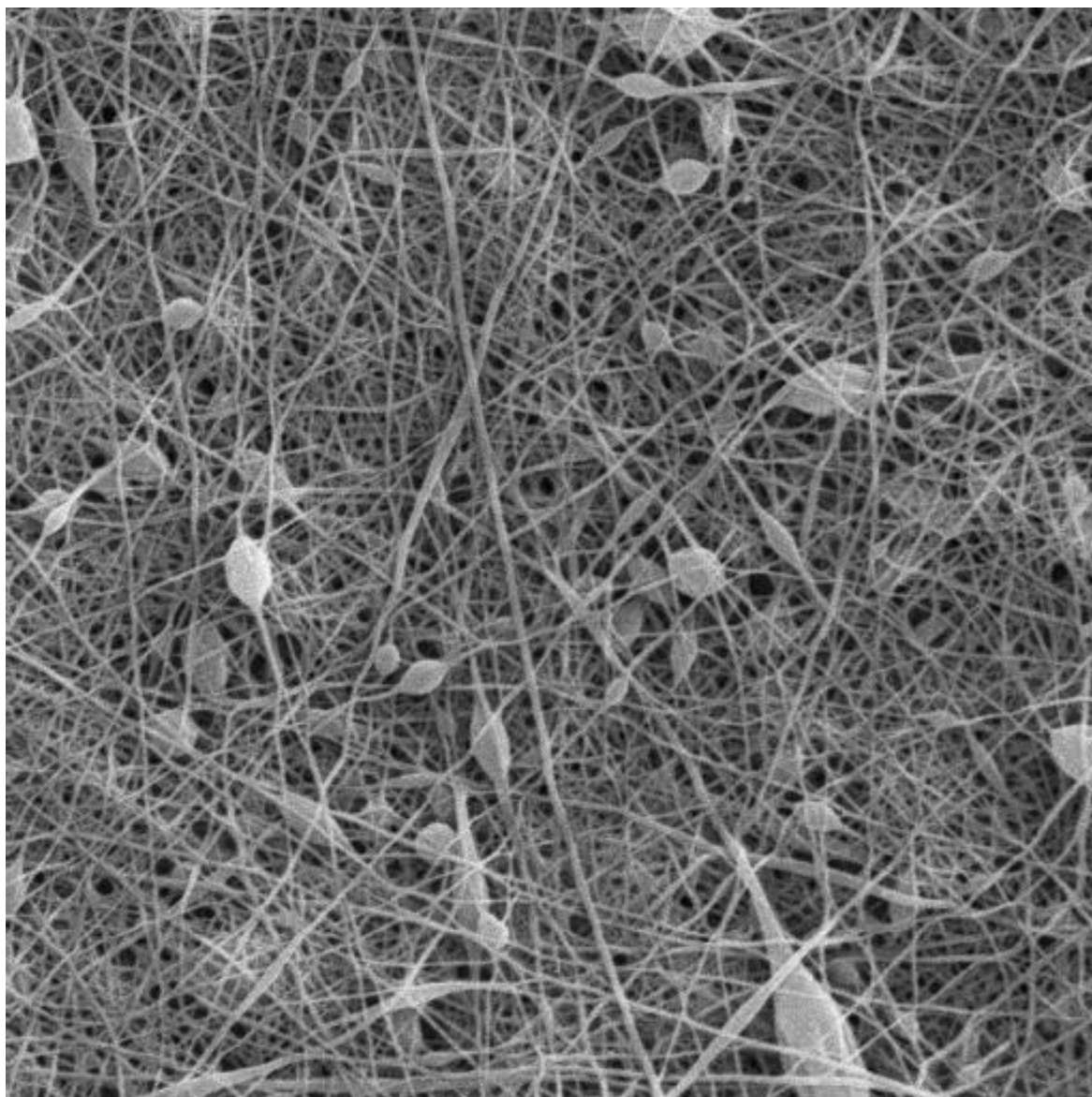
Příloha 18: SEM snímek nánosu na vz. 9



Příloha 19: SEM snímek popílku ze spalovny komunálního odpadu



Příloha 20: SEM snímek popílku ze spalovny komunálního odpadu



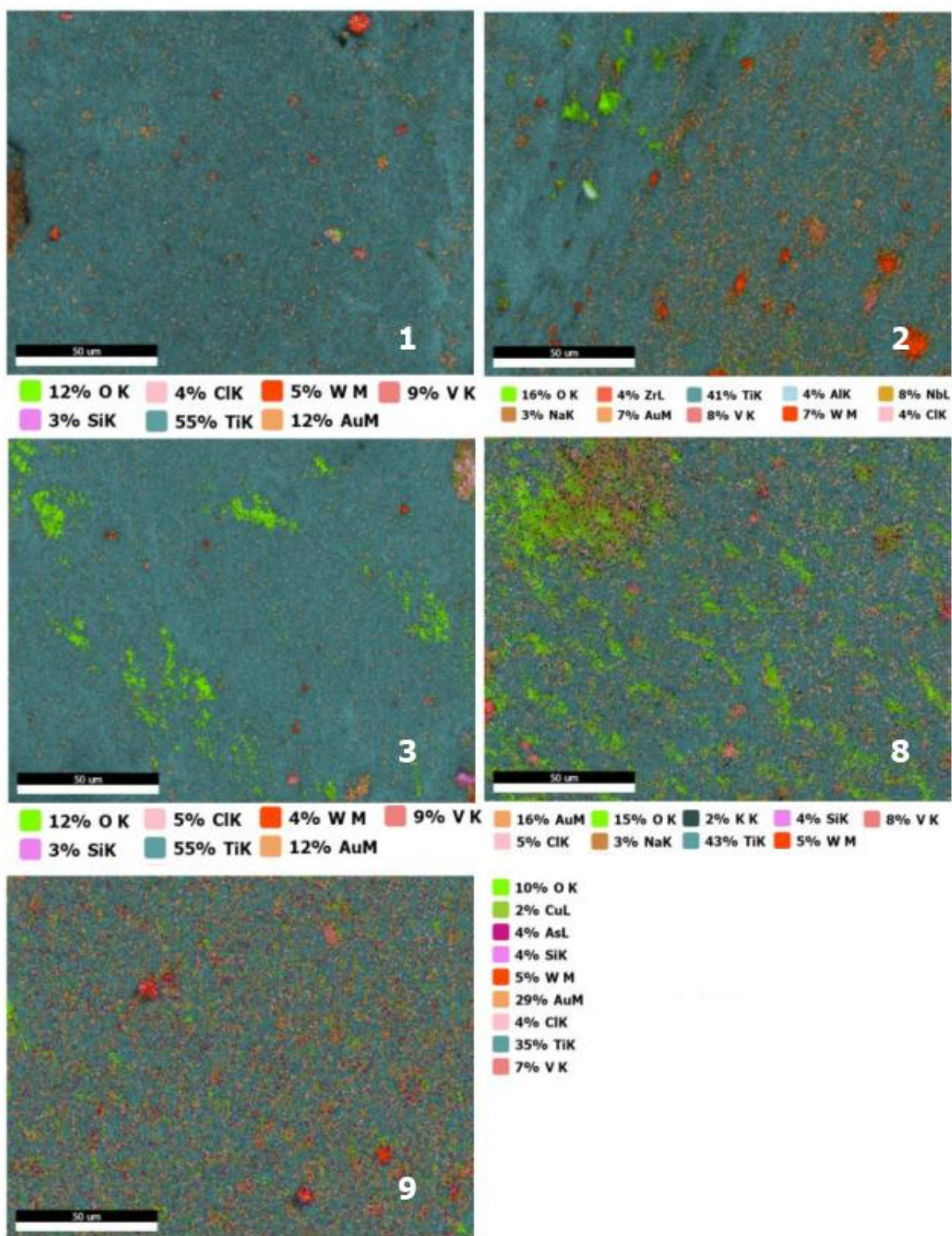
SEM MAG: 5.00 kx
HV: 20.0 kV
VAC: HiVac

DET: SE Detector
DATE: 03/02/12
Device: TS5130

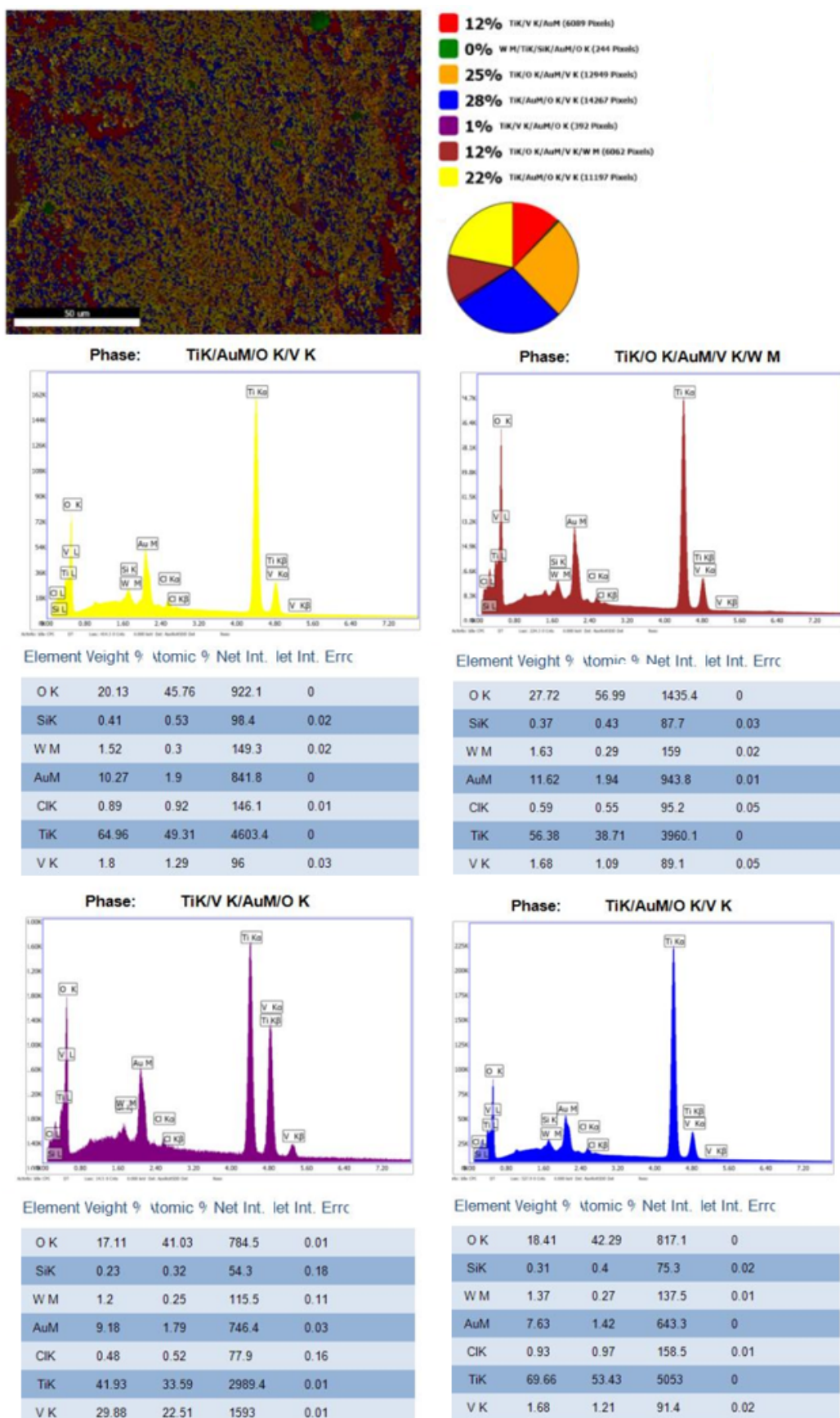
10 um

Vega ©Tescan
TU Liberec

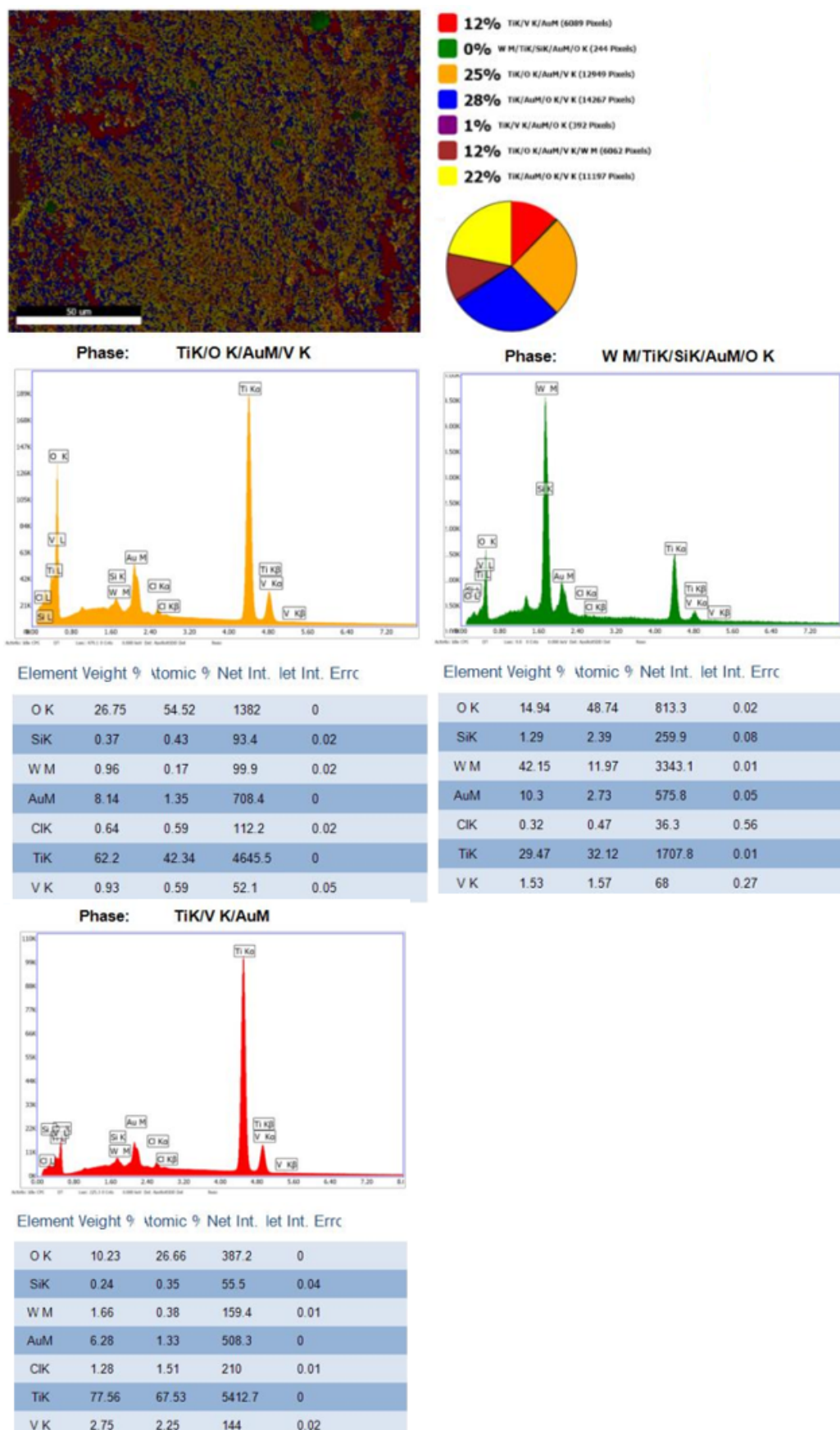
Příloha 21: SEM snímek použitých polyimidových nanovláken



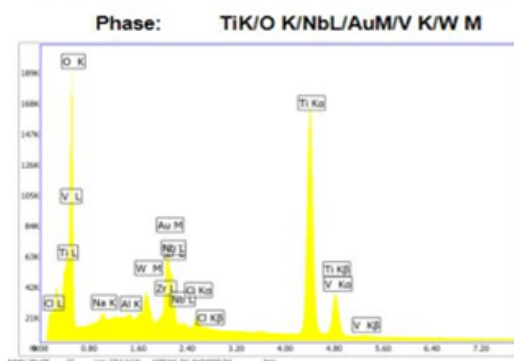
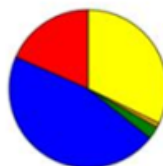
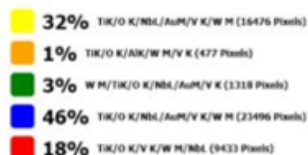
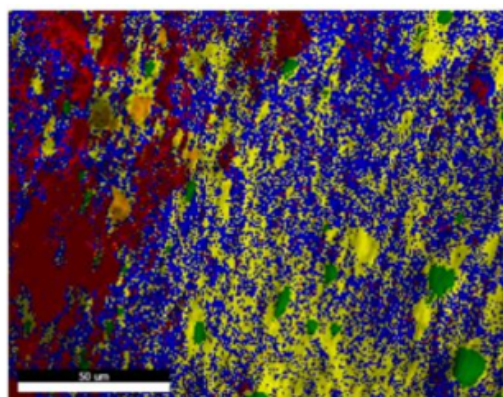
Příloha 22: Povrchové rozložení prvků na vzorcích 1, 2, 3, 8 a 9 zjištěné metodou EDX analýzy, obrázky pro ostatní vzorky jsou uvedeny v jádru práce



Příloha 23: EDX analýza vzorku 1, část 1.

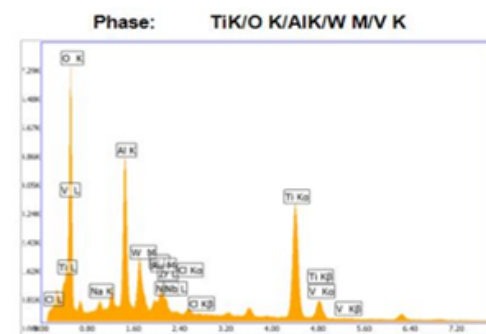


Příloha 24: EDX analýza vzorku 1, část 2.



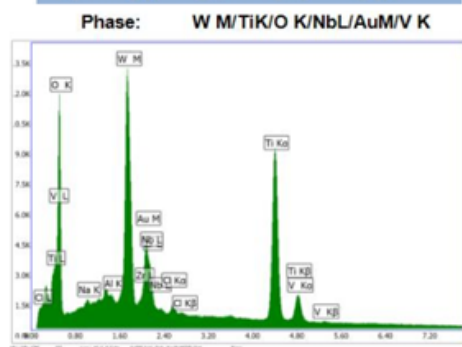
Element Veight % Atomic % Net Int. let Int. Errc

O K	30.65	60.03	1810.1	0
NaK	0.99	1.34	129.6	0.01
AlK	0.33	0.38	78.2	0.02
W M	3.24	0.55	336.4	0.01
ZrL	0.7	0.24	79.4	0.04
AuM	8.72	1.39	751.7	0
NbL	0.69	0.23	76.1	0.05
ClK	0.91	0.8	155.5	0.01
TiK	49.64	32.48	3725.4	0
V K	4.14	2.55	233.8	0.01



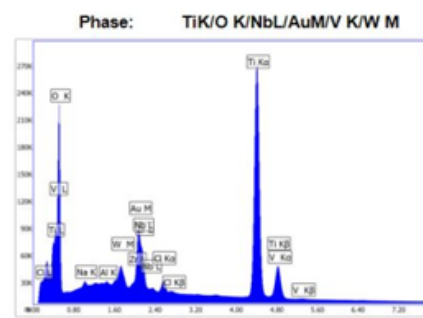
Element Veight % Atomic % Net Int. let Int. Errc

O K	34.26	61.59	2428.2	0.01
NaK	1.16	1.45	160.8	0.04
AlK	9.49	10.12	2279.4	0.01
W M	8.86	1.39	867.3	0.02
ZrL	1.63	0.51	168.3	0.08
AuM	4.07	0.59	328.1	0.07
NbL	0.1	0.03	10.3	0.61
ClK	0.78	0.63	126.4	0.13
TiK	36.54	21.94	2660.1	0.01
V K	3.11	1.76	170.7	0.07



Element Veight % Atomic % Net Int. let Int. Errc

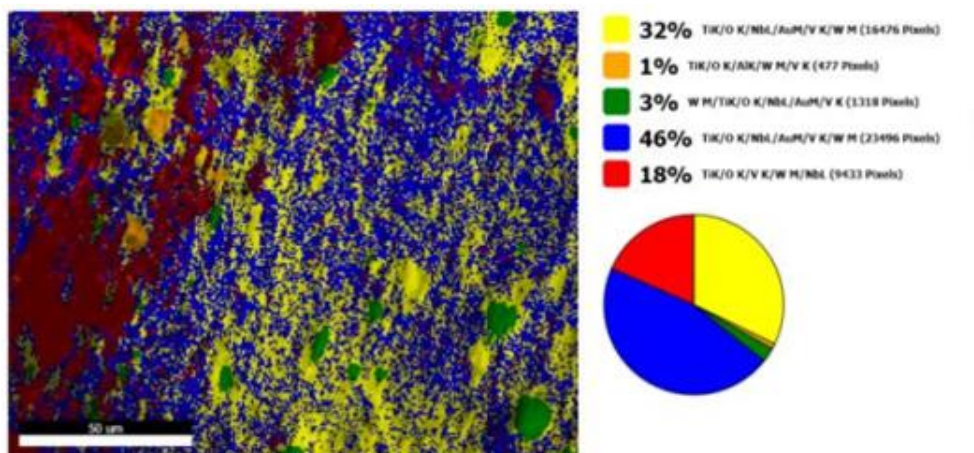
O K	24.41	58.94	1440.2	0
NaK	0.22	0.37	27	0.18
AlK	0.28	0.4	60.5	0.08
W M	24.24	5.09	2200.9	0.01
ZrL	0	0	0	1
AuM	9.6	1.88	664.1	0.02
NbL	0	0	0	1
ClK	0.49	0.53	67.9	0.09
TiK	38.74	31.25	2560.9	0
V K	2.02	1.53	101.4	0.11



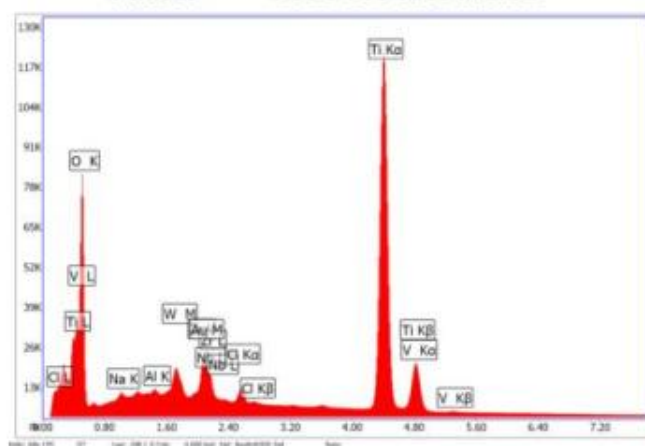
Element Veight % Atomic % Net Int. let Int. Errc

O K	28.49	57.18	1557	0
NaK	0.41	0.57	53.2	0.02
AlK	0.15	0.18	35.8	0.03
W M	2.53	0.44	262.1	0.01
ZrL	0.52	0.18	58.6	0.04
AuM	7.9	1.29	683.1	0
NbL	0.63	0.22	69.7	0.04
ClK	0.83	0.75	143.2	0.01
TiK	57.15	38.31	4272.7	0
V K	1.39	0.88	78.2	0.02

Příloha 25: EDX analýza vzorku 2, část 1.



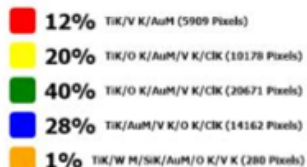
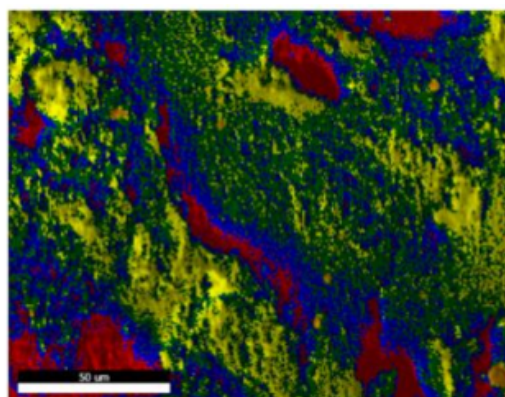
Phase: TiK/O K/V K/W M/NbL



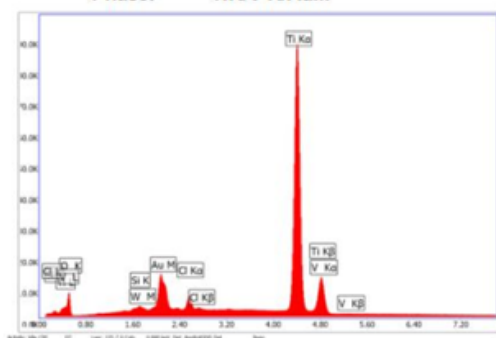
Element Veight % Atomic % Net Int. let Int. Errc

O K	26.74	53.82	1384.1	0
NaK	0.3	0.42	38.8	0.03
AlK	0.28	0.33	66.2	0.03
WM	2.77	0.48	291.7	0.01
ZrL	0.49	0.17	56.5	0.06
AuM	3.64	0.6	321.9	0.01
NbL	0.59	0.2	67.1	0.06
ClK	0.9	0.82	161.8	0.02
TiK	62.66	42.12	4767.9	0
V K	1.63	1.03	92.9	0.03

Příloha 26: EDX analýza vzorku 2, část 2.



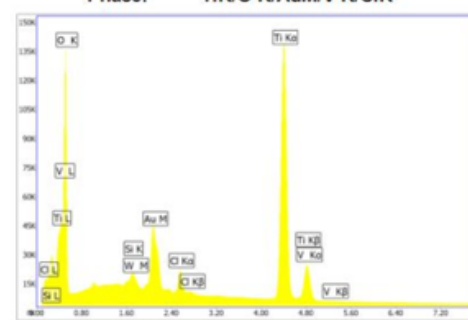
Phase: TiK/V K/AuM



Element Veight % Atomic % Net Int. let Int. Errc

O K	6.22	17.4	188.7	0.01
SiK	0.08	0.13	15.9	0.07
W M	0.87	0.21	70.5	0.02
AuM	7.16	1.63	489.9	0
CIK	2.01	2.53	277.9	0.01
TiK	81.79	76.45	4811.5	0
V K	1.87	1.64	82.6	0.03

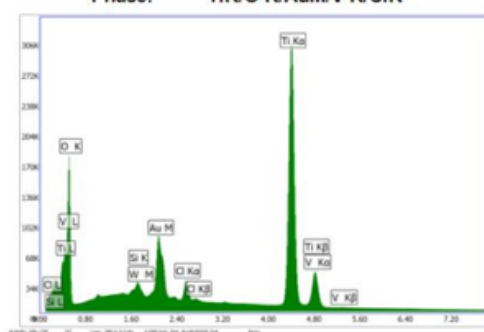
Phase: TiK/O K/AuM/V K/CIK



Element Veight % Atomic % Net Int. let Int. Errc

O K	31.25	60.04	1783.5	0
SiK	0.32	0.36	83.8	0.02
W M	1.04	0.17	110.1	0.02
AuM	8.53	1.33	754.3	0
CIK	1.67	1.45	295.2	0.01
TiK	55.86	35.85	4234.9	0
V K	1.33	0.8	75.7	0.03

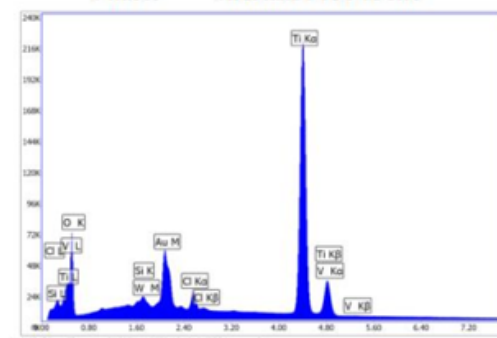
Phase: TiK/O K/AuM/V K/CIK



Element Veight % Atomic % Net Int. let Int. Errc

O K	23.6	50.49	1156.6	0
SiK	0.32	0.38	77.7	0.02
W M	1.2	0.22	121.7	0.01
AuM	9.24	1.61	782.2	0
CIK	1.74	1.68	294.7	0
TiK	62.94	44.97	4582.2	0
V K	0.96	0.65	52.8	0.03

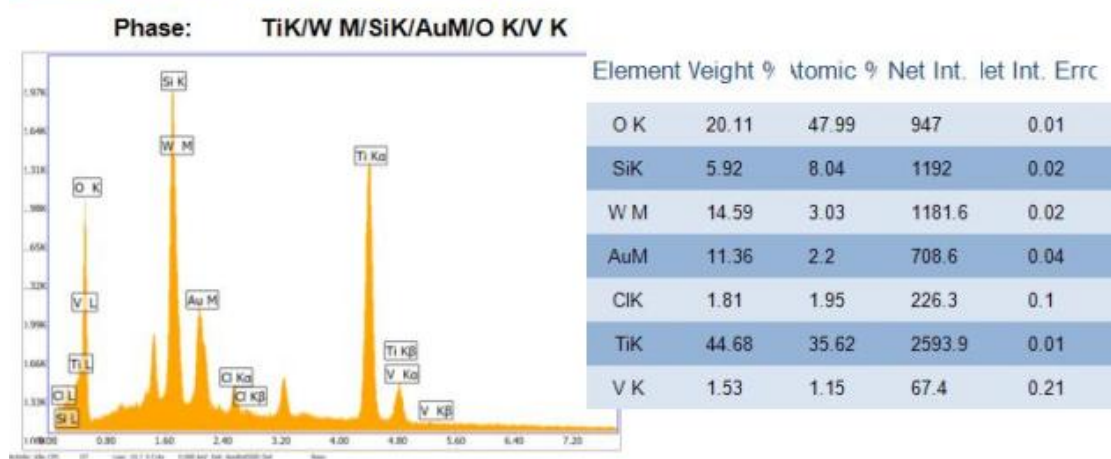
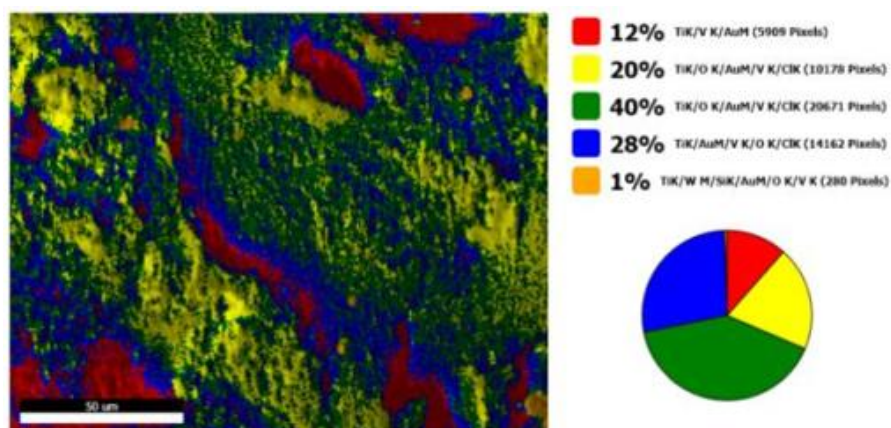
Phase: TiK/AuM/V K/O K/CIK



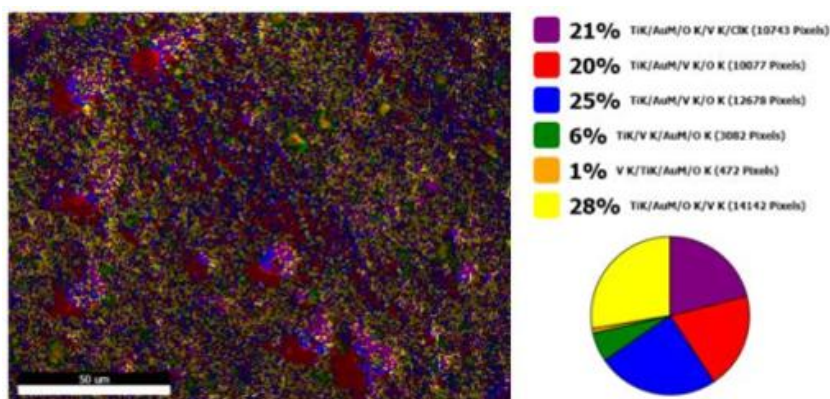
Element Veight % Atomic % Net Int. let Int. Errc

O K	15.88	38.26	657.1	0
SiK	0.22	0.3	50	0.03
W M	1.31	0.27	124.5	0.01
AuM	9.56	1.87	761.4	0
CIK	1.95	2.12	311.4	0
TiK	70.33	56.6	4828.6	0
V K	0.75	0.57	38.8	0.06

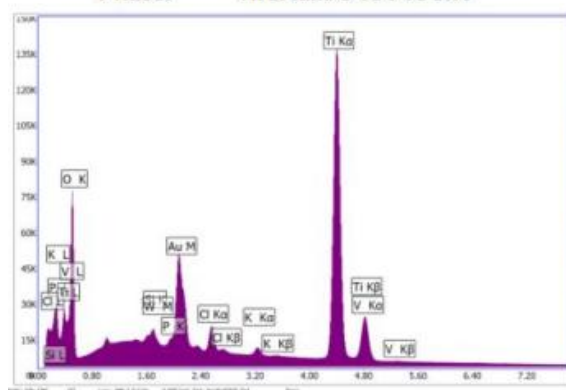
Příloha 27: EDX analýza vzorku 3, část 1.



Příloha 28: EDX analýza vzorku 3, část 2.



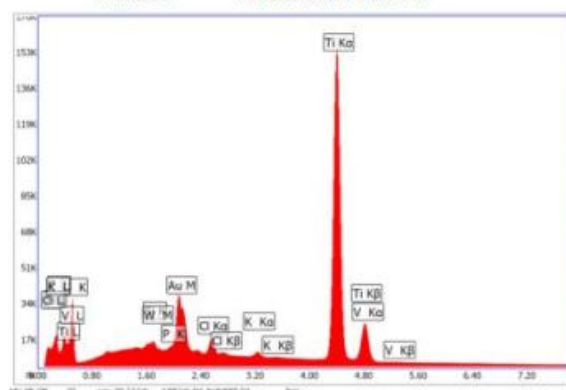
Phase: TiK/AuM/O K/V K/CIK



Element Veight % atomic % Net Int. let Int. Errc

O K	21.53	47.6	983.8	0
Si K	0.41	0.51	94.5	0.02
W M	0.53	0.1	50.8	0.06
P K	0.41	0.46	78	0.04
Au M	10.95	1.97	876.1	0
Cl K	1.72	1.72	273.5	0.01
K K	0.69	0.63	88.8	0.03
Ti K	62.3	46	4284	0
V K	1.46	1.01	75.5	0.03

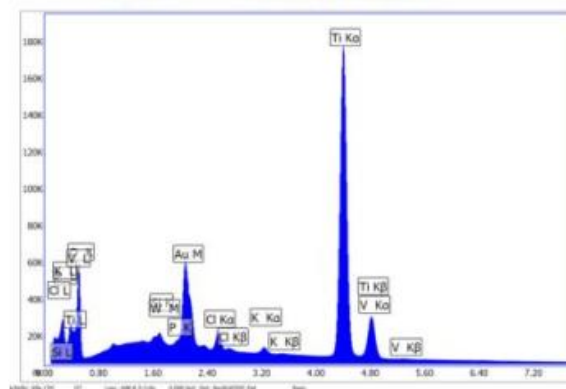
Phase: TiK/AuM/V K/O K



Element Veight % atomic % Net Int. let Int. Errc

O K	11.9	30.21	458.4	0
Si K	0.24	0.35	55.7	0.03
W M	0.77	0.17	72.9	0.03
P K	0.43	0.56	81	0.03
Au M	8.4	1.73	668	0
Cl K	1.6	1.84	256.2	0.01
K K	1.01	1.05	131.5	0.01
Ti K	74.65	63.29	5097.4	0
V K	1	0.79	51.1	0.05

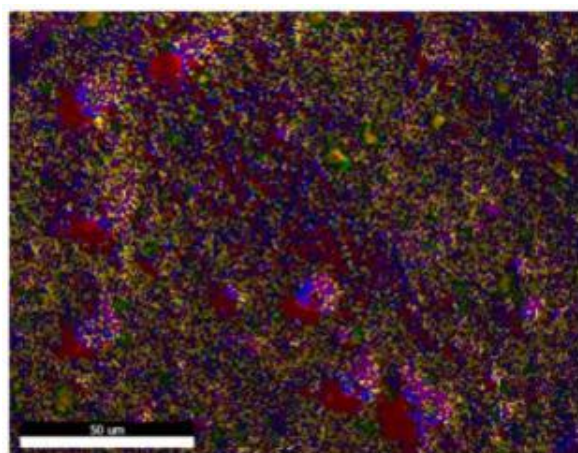
Phase: TiK/AuM/V K/O K



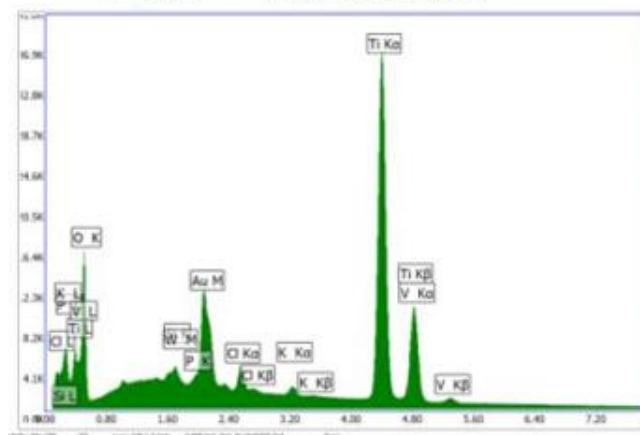
Element Veight % atomic % Net Int. let Int. Errc

O K	15.59	37.74	623.6	0
Si K	0.42	0.58	94.4	0.02
W M	0.03	0.01	3.2	0.54
P K	0.26	0.32	47.3	0.05
Au M	11.09	2.18	857	0
Cl K	1.33	1.45	204.9	0.01
K K	0.55	0.54	68.3	0.04
Ti K	70.25	56.81	4662.7	0
V K	0.47	0.36	23.7	0.1

Příloha 29: EDX analýza vzorku 4, část 1.



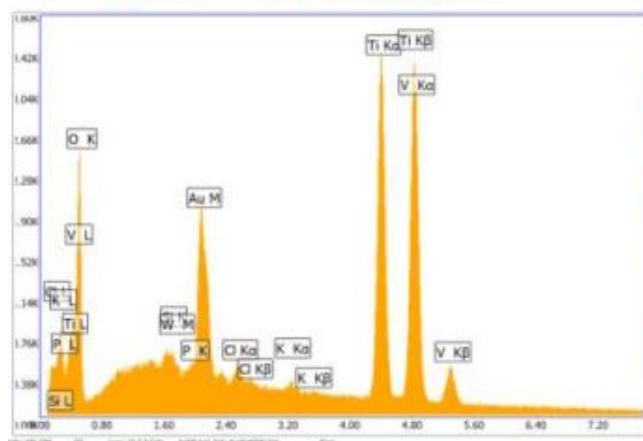
Phase: TiK/V K/AuM/O K



Element Veight % atomic % Net Int. let Int. Errc

O K	16.65	39.55	704.2	0
Si K	0.42	0.56	95.1	0.04
W M	0.32	0.07	29.9	0.18
P K	0.38	0.46	71.2	0.07
Au M	9.74	1.88	768.8	0.01
Cl K	1.35	1.45	213.6	0.02
K K	0.65	0.63	83.4	0.06
Ti K	58.98	46.8	4020.2	0
V K	11.52	8.6	589.7	0.01

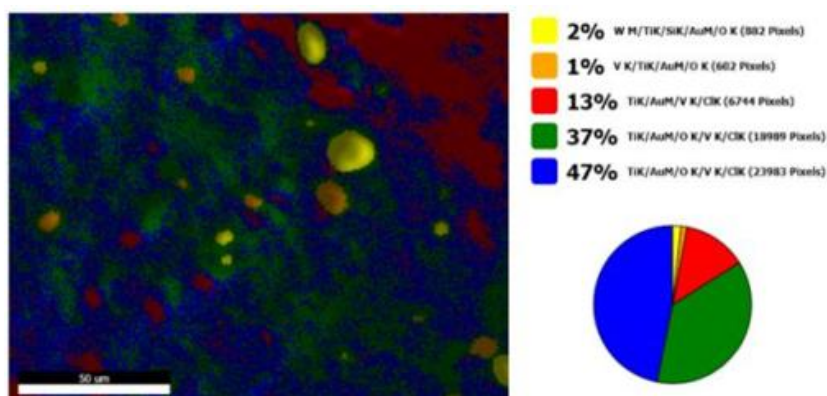
Phase: V K/TiK/AuM/O K



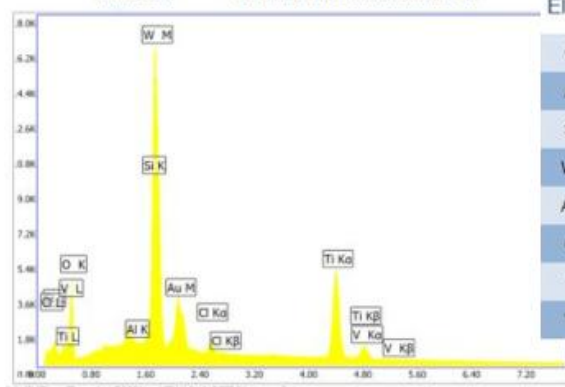
Element Veight % atomic % Net Int. let Int. Errc

O K	13.79	35.06	608.9	0.01
Si K	0.2	0.29	46.6	0.25
W M	0.35	0.08	32.5	0.37
P K	0.19	0.26	37.1	0.33
Au M	10.04	2.07	800.8	0.03
Cl K	0.69	0.79	109.6	0.11
K K	0.43	0.45	56.1	0.22
Ti K	33.42	28.37	2348.5	0.01
V K	40.89	32.64	2142.9	0.01

Příloha 30: EDX analýza vzorku 4, část 2.



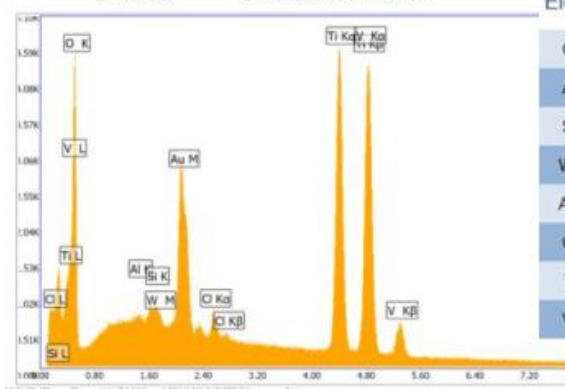
Phase: W M/TiK/SiK/AuM/O K



Element Veight % Atomic % Net Int. let Int. Errc

O K	12.44	42.8	610.4	0.01
AlK	0.39	0.79	68.3	0.1
SiK	1.94	3.8	358.3	0.03
W M	41.52	12.43	3013.2	0.01
AuM	12.08	3.38	616.6	0.03
ClK	1.31	2.04	135.1	0.07
TiK	28.96	33.29	1533.1	0.01
V K	1.36	1.47	55.1	0.18

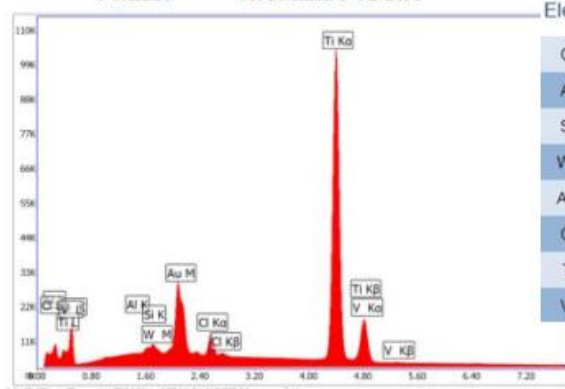
Phase: V K/TiK/AuM/O K



Element Veight % Atomic % Net Int. let Int. Errc

O K	16.05	39.54	691.3	0.01
AlK	0.12	0.18	24.5	0.34
SiK	0.26	0.37	56.5	0.11
W M	0.43	0.09	37.7	0.21
AuM	11.14	2.23	831.4	0.02
ClK	0.9	1	134.4	0.08
TiK	32.51	26.74	2137.2	0.01
V K	38.58	29.84	1893.7	0.01

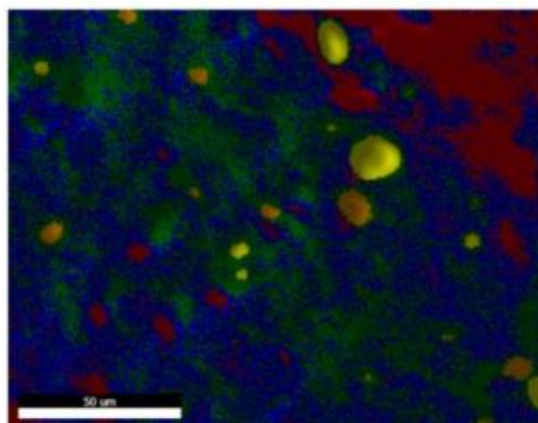
Phase: TiK/AuM/V K/ClK



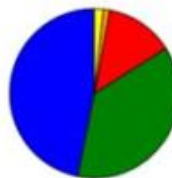
Element Veight % Atomic % Net Int. let Int. Errc

O K	8.23	22.78	270.2	0
AlK	0.22	0.36	39.9	0.03
SiK	0.24	0.37	46.8	0.04
W M	1.07	0.26	87.1	0.02
AuM	11.18	2.51	765.7	0
ClK	2.28	2.85	312	0.01
TiK	74.29	68.7	4404.9	0
V K	2.49	2.17	111	0.02

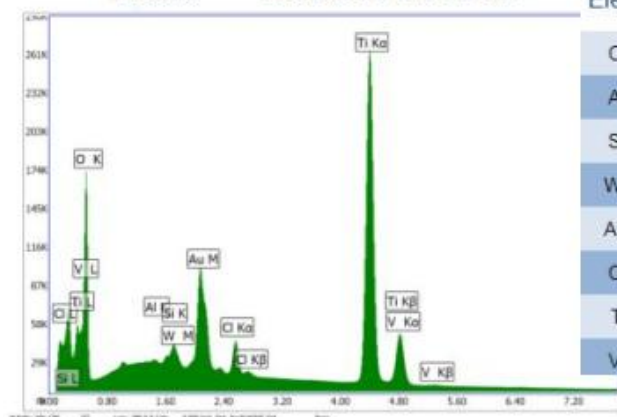
Příloha 31:EDX analýza vzorku 5, část 1.



- 2% W M/TiK/SiK/AuM/O K (582 Pixels)
- 1% V K/TiK/AuM/O K (682 Pixels)
- 13% TiK/AuM/V K/CIK (6744 Pixels)
- 37% TiK/AuM/O K/V K/CIK (18989 Pixels)
- 47% TiK/AuM/O K/V K/CIK (23983 Pixels)



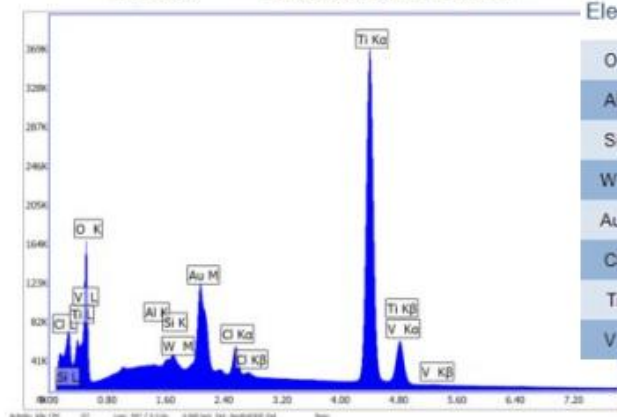
Phase: TiK/AuM/O K/V K/CIK



Element Veight % Atomic % Net Int. let Int. Errc

O K	23.52	50.74	1069.1	0
AlK	0.18	0.24	38.3	0.03
SiK	0.47	0.58	105.4	0.02
W M	1.01	0.19	92.2	0.02
AuM	11.18	1.96	854.4	0
CIK	2.02	1.97	306.9	0
TiK	59.78	43.08	3936.3	0
V K	1.83	1.24	90.7	0.02

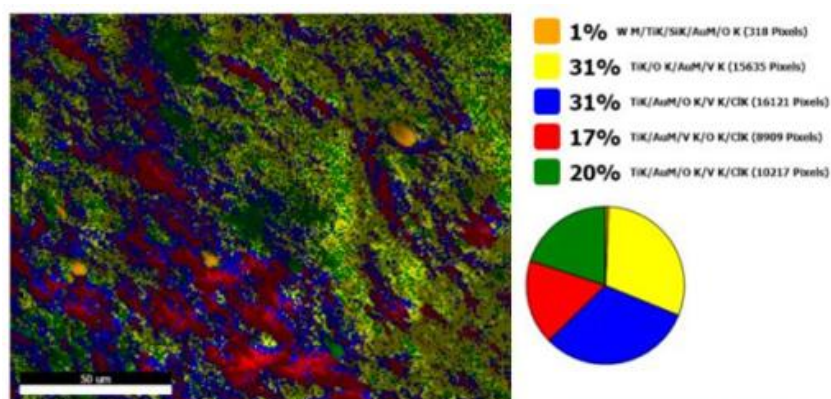
Phase: TiK/AuM/O K/V K/CIK



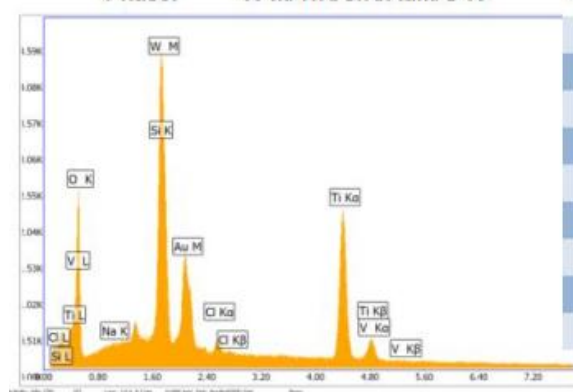
Element Veight % Atomic % Net Int. let Int. Errc

O K	20.11	45.32	828	0
AlK	0	0	0	1
SiK	0.41	0.52	88.3	0.02
W M	0.25	0.05	22	0.08
AuM	10.52	1.93	788.9	0
CIK	1.77	1.8	264.7	0
TiK	66.91	50.36	4304.5	0
V K	0.03	0.02	1.3	0.64

Příloha 32: EDX analýza vzorku 5, část 2.



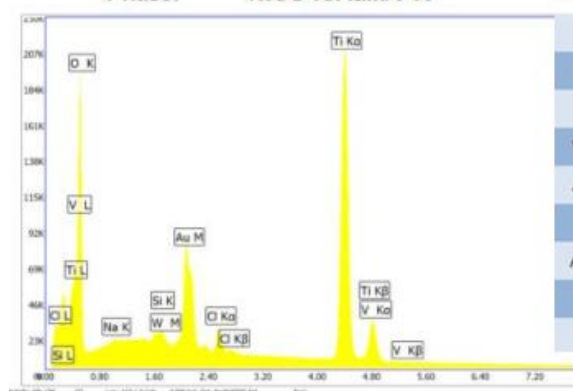
Phase: W M/TiK/SiK/AuM/O K



Element Veight % atomic % Net Int. let Int. Errc

O K	19	51.38	1019.6	0.01
NaK	0.22	0.41	24.2	0.48
SiK	3.64	5.6	742.9	0.03
W M	25.74	6.06	2090	0.01
AuM	14.57	3.2	876.8	0.03
ClK	0.97	1.18	115.8	0.12
AmM	0.23	0.04	9.9	0.55
TiK	34.53	31.19	2025	0.01
V K	1.11	0.95	49.8	0.28

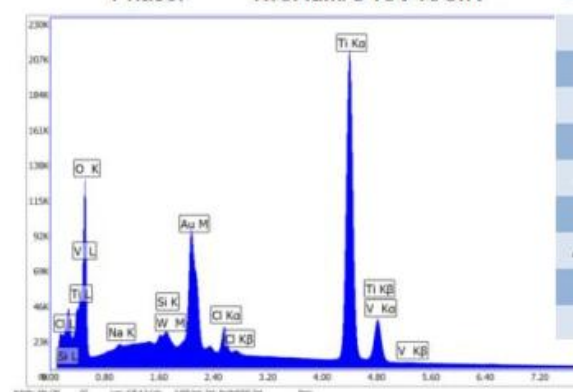
Phase: TiK/O K/AuM/V K



Element Veight % atomic % Net Int. let Int. Errc

O K	29.72	58.76	1631.2	0
NaK	0.67	0.92	84.4	0.01
SiK	0.22	0.25	53.9	0.03
W M	0.82	0.14	82.9	0.02
AuM	11.32	1.82	950.2	0
ClK	1.42	1.26	235.7	0.01
AmM	0	0	0	0.54
TiK	55.2	36.46	3985.1	0
V K	0.63	0.39	34.1	0.07

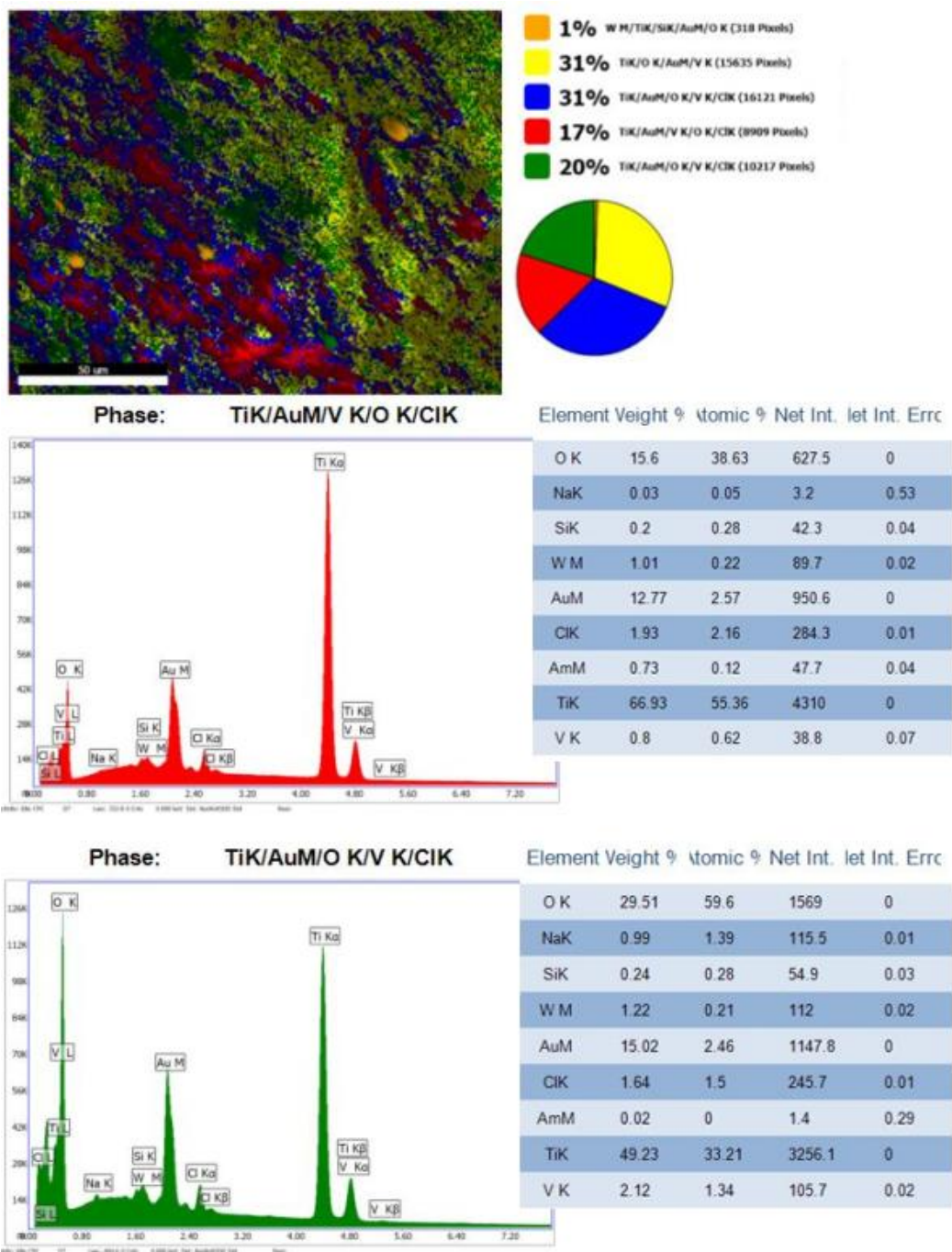
Phase: TiK/AuM/O K/V K/CIK



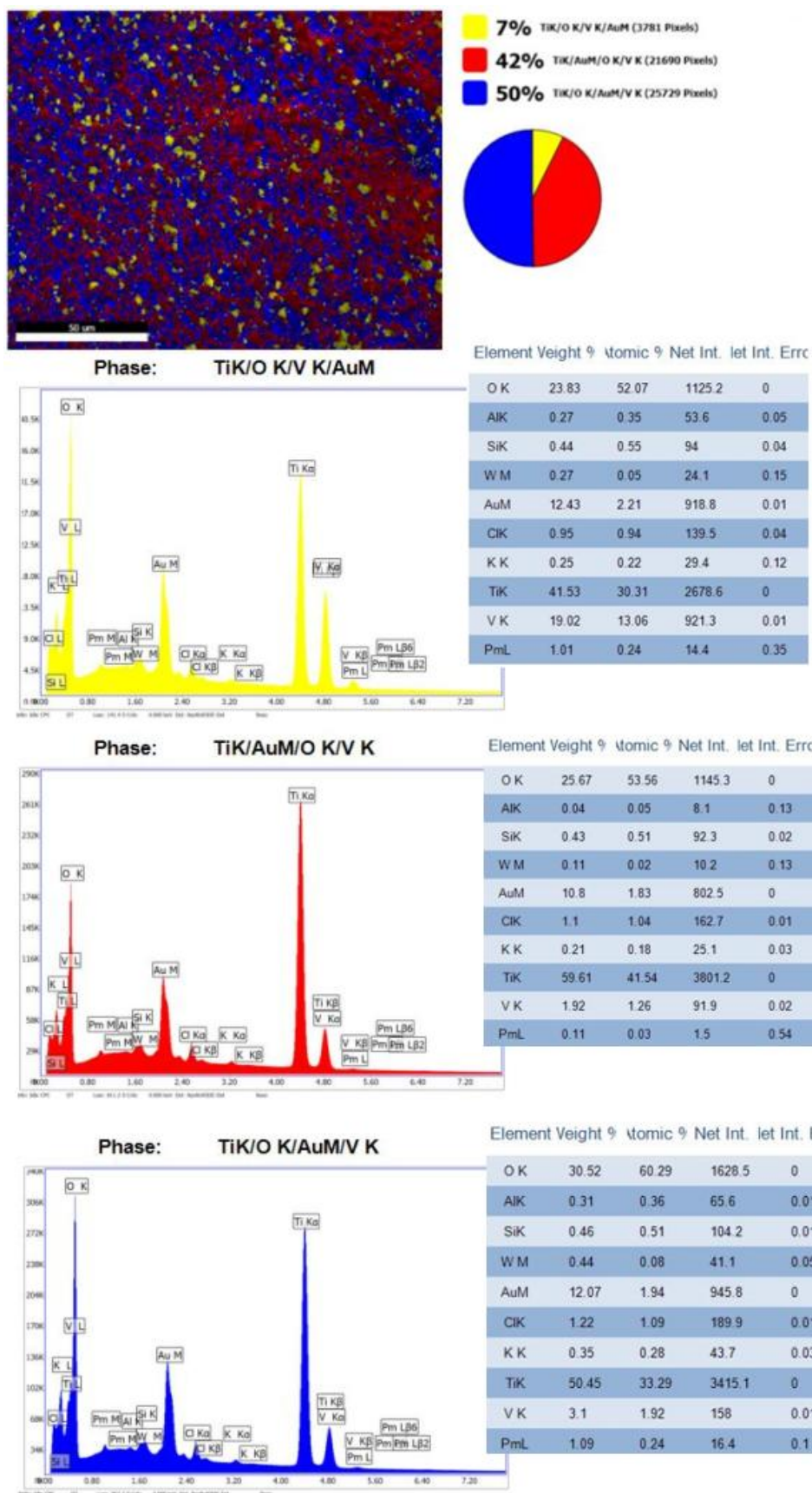
Element Veight % atomic % Net Int. let Int. Errc

O K	21.71	48.97	1001.9	0
NaK	0.19	0.3	21.9	0.04
SiK	0.29	0.37	65.8	0.02
W M	0.9	0.18	83.4	0.02
AuM	13.98	2.56	1078.3	0
ClK	1.75	1.78	265.7	0
AmM	0.28	0.04	18.4	0.08
TiK	58.9	44.38	3929.7	0
V K	2	1.41	100.3	0.02

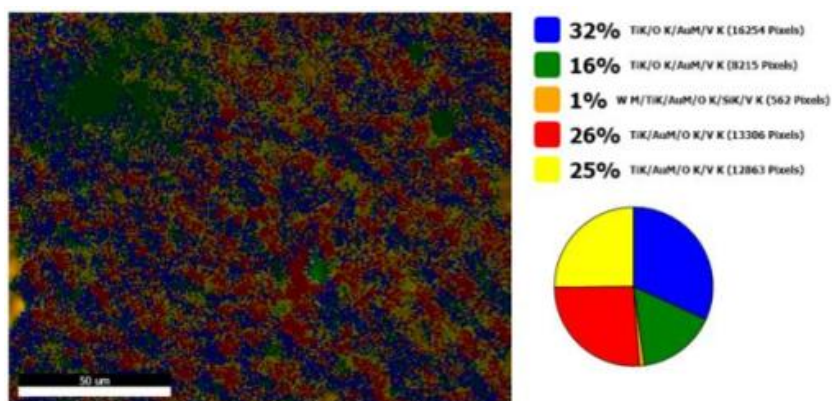
Příloha 33: EDX analýza vzorku 6, část 1.



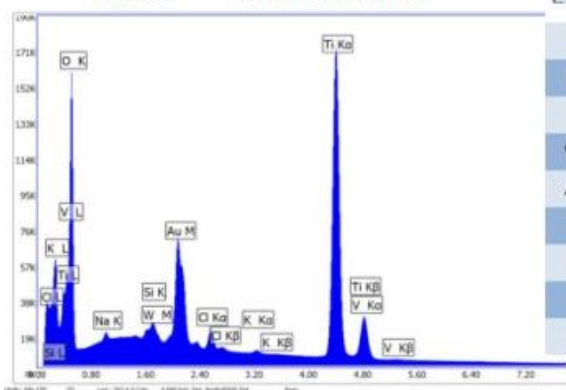
Příloha 34: EDX Analýza vzorku 6, část 2.



Príloha 35: EDX analýza vzorku 7



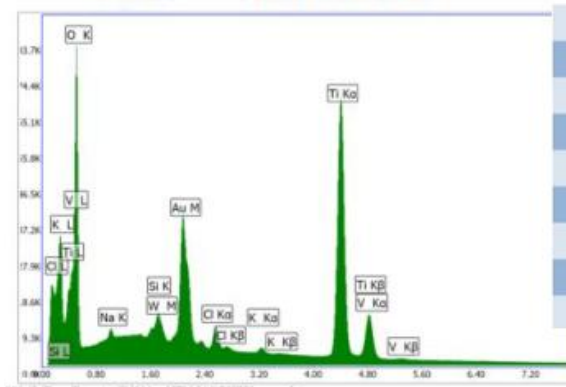
Phase: TiK/O K/AuM/V K



Element Veight % atomic % Net Int. let Int. Errc

O K	29.1	58.03	1457.6	0
NaK	0.78	1.09	90.3	0.01
SiK	0.35	0.39	77.5	0.02
W M	1.04	0.18	95.7	0.02
AuM	11.38	1.84	873	0
ClK	1.2	1.08	182.3	0.01
K K	0.21	0.17	26	0.11
TiK	54.62	36.38	3608.8	0
V K	1.31	0.82	65.3	0.03

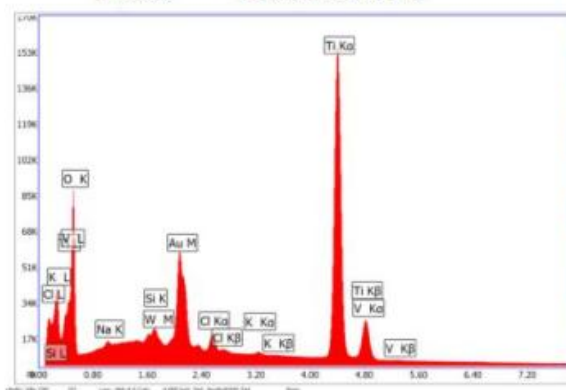
Phase: TiK/O K/AuM/V K



Element Veight % atomic % Net Int. let Int. Errc

O K	29.71	59.65	1485.5	0
NaK	1.17	1.64	128.4	0.01
SiK	0.4	0.46	85	0.03
W M	1.82	0.32	156.3	0.02
AuM	14.21	2.32	1010.7	0
ClK	1.42	1.29	199.2	0.01
K K	0.42	0.34	46.3	0.07
TiK	47.84	32.08	2953.3	0
V K	3.01	1.9	140.2	0.02

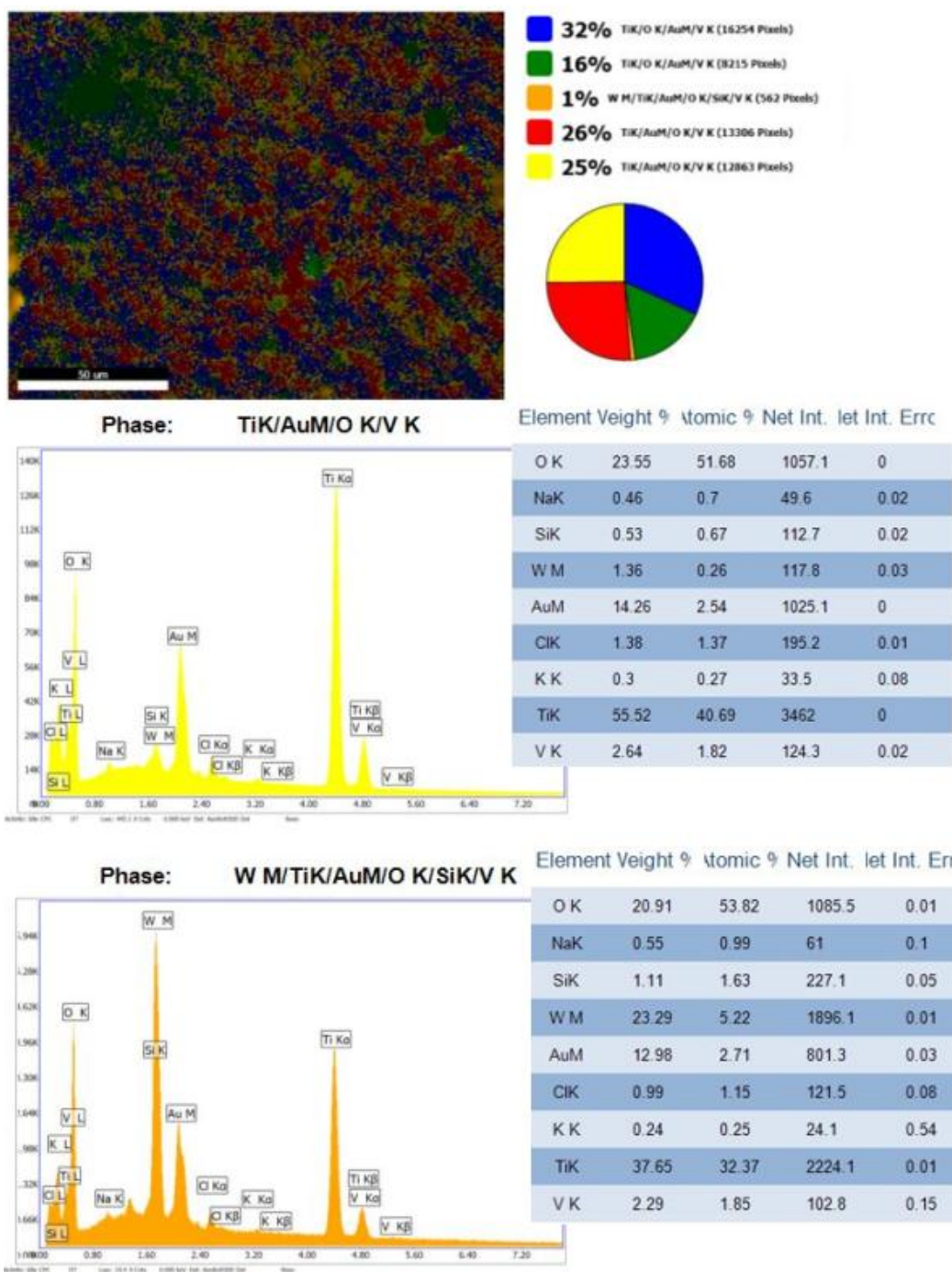
Phase: TiK/AuM/O K/V K



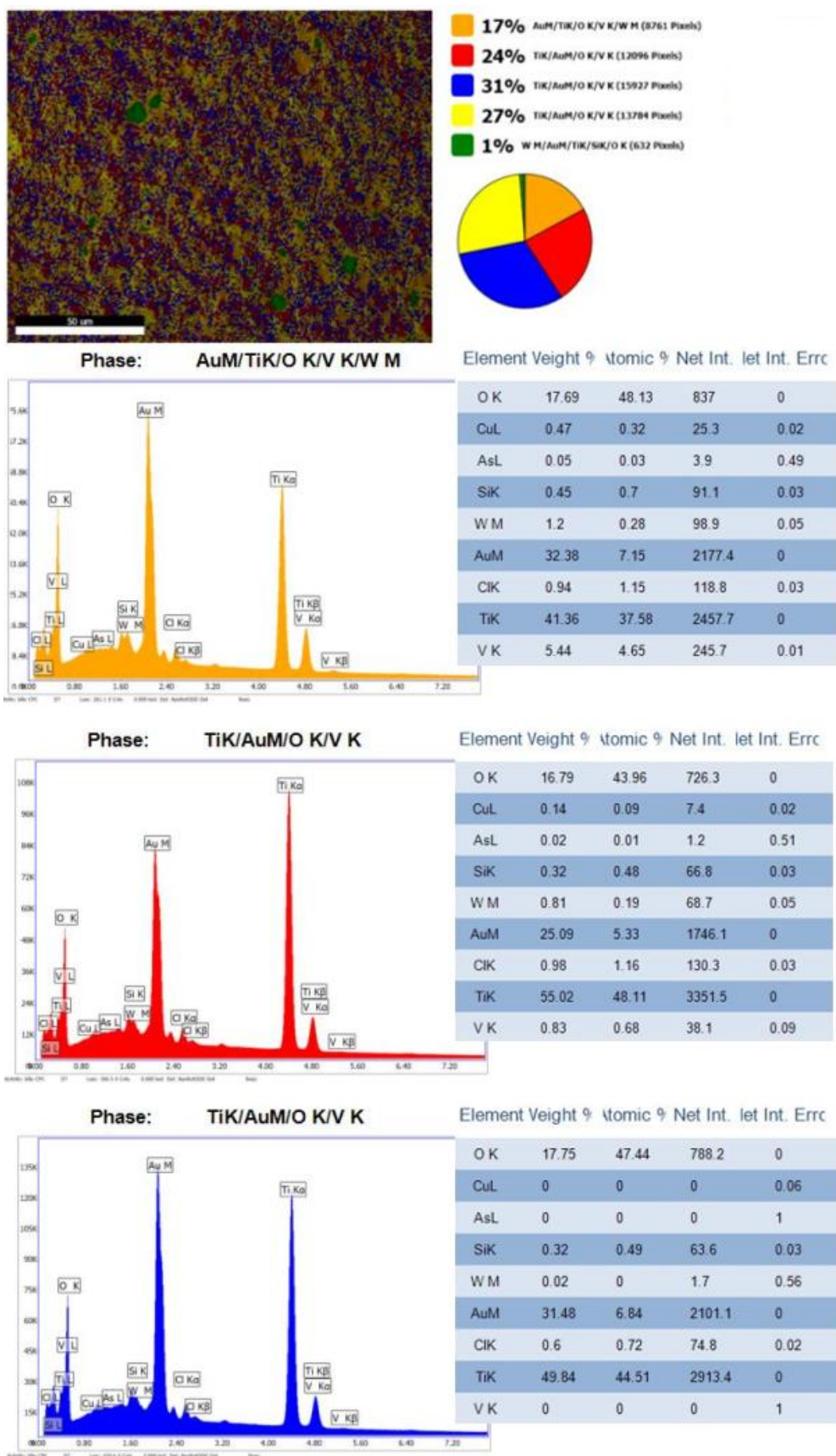
Element Veight % atomic % Net Int. let Int. Errc

O K	22.24	49.06	963.1	0
NaK	0.33	0.5	35.9	0.03
SiK	0.34	0.42	72.8	0.03
W M	1.06	0.2	94.3	0.02
AuM	11.77	2.11	870.3	0
ClK	1.3	1.3	191.2	0.01
K K	0.32	0.29	38.2	0.04
TiK	61.46	45.29	3923.5	0
V K	1.18	0.82	56.8	0.04

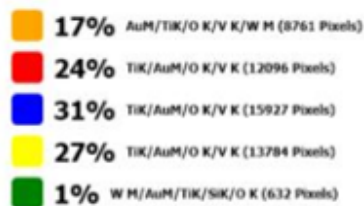
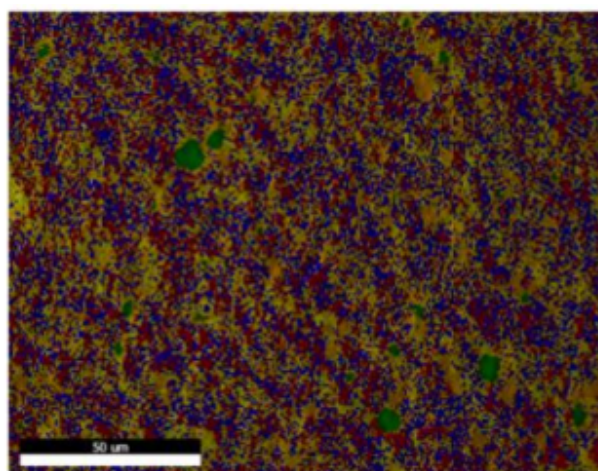
Příloha 36: EDX analýza vzorku 8, část 1.



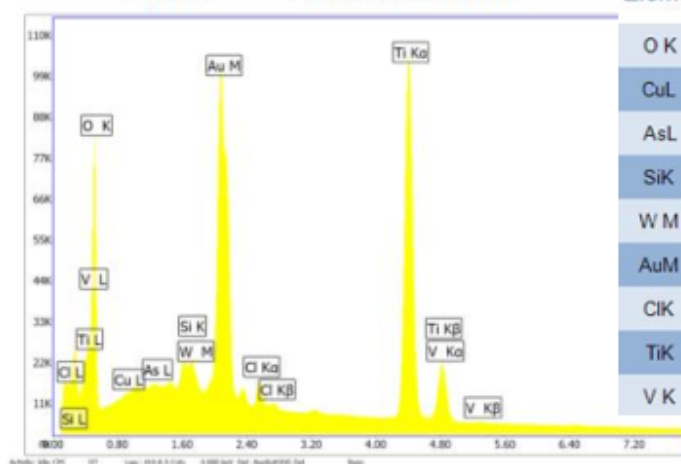
Příloha 37: EDX analýza vzorku 8, část 2.



Příloha 38: EDX analýza vzorku 9, část 1.



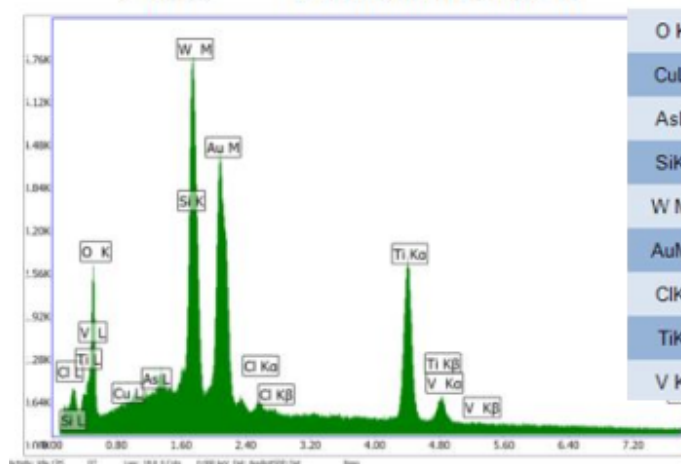
Phase: TiK/AuM/O K/V K



Element Veight % Atomic % Net Int. let Int. Errc

O K	20	50.14	965.2	0
CuL	0.64	0.4	35.9	0.01
AsL	0.3	0.16	22.1	0.04
SiK	0.49	0.7	104.1	0.02
W M	1.17	0.26	101.2	0.03
AuM	26.27	5.35	1862.3	0
ClK	1.09	1.23	147.1	0.02
TiK	47.19	39.52	2940.6	0
V K	2.85	2.24	134.4	0.02

Phase: W M/AuM/TiK/SiK/O K



Element Veight % Atomic % Net Int. let Int. Errc

O K	12.99	45.57	670.6	0.01
CuL	0.35	0.31	19.5	0.17
AsL	0.36	0.27	25	0.37
SiK	0.99	1.99	190.4	0.06
W M	25.33	7.73	1929.8	0.01
AuM	29.66	8.45	1674.2	0.01
ClK	0.62	0.98	67.2	0.14
TiK	28.09	32.92	1555.6	0.01
V K	1.61	1.78	68.5	0.18

Příloha 39: EDX Analýza vzorku 9, část 2.